

THESE DE DOCTORAT

UNIVERSITE PARIS – EST

Ecole Doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement (SIE)

UNIVERSITE DE CARTHAGE

Ecole Doctorale Sciences et Technologies pour l'Ingénieur (STI)

Discipline : Chimie - physique

Spécialité : Chimie et Sciences des Matériaux.

Présentée par : Madame Rim GHALLOUSSI - ALLOUI

Pour obtenir le titre de Docteur

de l'Université Paris-Est et de l'Université de Carthage de Tunis

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DU VIEILLISSEMENT DE MEMBRANES
ÉCHANGEUSES D'IONS UTILISÉES DANS UN PROCÉDÉ
D'ÉLECTRODIALYSE POUR L'INDUSTRIE AGROALIMENTAIRE

Thèse codirigée par : Lasâad DAMMAK

Professeur à l'Université Paris-Est (France)

Nizar BELLAKHAL

Professeur à l'Université de Carthage (Tunisie)

Soutenue le 05 décembre 2012, devant le jury composé de :

M. BEN ZINA	Professeur à l'Université de Sfax (Tunisie)	Rapporteur
V. NIKONENKO	Professeur à l'Université d'Etat de Kouban (Russie)	Rapporteur
N. AYED	Professeur à l'Université de Carthage (Tunisie)	Examineur
C. LARCHET	Professeur à l'Université Paris-Est (France)	Examineur
P. HUGUET	Professeur à l'Université de Montpellier II (France)	Examineur
F. LUTIN	Ingénieur R&D chez Eurodia Industrie S.A. (France)	Invitée

À mon cher mari Sinen
À mes chers enfants : Oswa, Layene et Mohamed

À mes chers parents et beaux-parents
À mes frères, beau-frère et belles-sœurs.

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué en cotutelle entre l'Université Paris-Est Créteil (France) et de l'Université de Carthage (Tunisie). Il s'est déroulé sur des périodes alternées entre le groupe de recherche Matériaux Poreux et Membranes, de l'équipe Systèmes Polymères Complexes de l'Institut de Chimie et de Matériaux Paris-Est (UMR 7182) et le Laboratoire de Chimie Analytique et Electrochimie (LCAE) de la Faculté des Sciences de Tunis.

De nombreuses personnes ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse et je tiens à leur faire part de mes profondes gratitudee ici.

J'adresse mes profondes gratitudee à Monsieur Lasâad DAMMAK, Professeur à l'IUT de Créteil, à qui je dois la direction de cette thèse. Je tiens à lui exprimer mes respectueux remerciements pour son accueil au sein de son groupe de recherche, pour la qualité de la formation dont il m'a fait bénéficier, pour les conseils et les aides efficaces qu'il m'a généreusement prodigués tout au long de ces quatre années et pour la confiance qu'il m'a accordée pour mener cette thèse.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Nizar BELLAKHAL, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie (INSAT de Tunis), pour son co-encadrement.

Je remercie également Monsieur Christian LARCHET, Professeur à l'IUT de Vitry de sa disponibilité et pour ses précieux conseils pour la rédaction de ce mémoire et pour la chance qu'il m'a accordée pour enseigner à l'IUT de Vitry en tant que vacataire.

J'adresse mes vifs remerciements aux Professeurs Mourad BEN ZINA et Victor NIKONENKO qui ont accepté d'examiner ce travail et participer au jury.

Je remercie vivement les Professeurs Naceur AYED, Patrice HUGUET et Madame Florence LUTIN d'Eurodia Industrie S.A. pour avoir accepté de participer à mon jury.

Je m'associe à mon directeur de thèse, Professeur Lasâad DAMMAK, pour remercier, le CNRS au travers du Laboratoire International Franco-Russe MEIPA, pour sa contribution financière au bon déroulement de ce travail de doctorat.

Je remercie de même Lobna CHAABANE, dont le soutien m'a beaucoup encouragé tout au long de l'élaboration de ma thèse et qui m'a permis d'avoir le demi-poste d'ATER à l'IUT.

Aussi, je remercie Wendy GARCIA qui m'a accompagnée durant les deux dernières années de thèse : car c'est grâce à sa bonne humeur et ses aides aussi que j'ai pu mener à bien la fin de cette recherche.

Je n'oublierai pas de remercier toute l'équipe du SPC et particulièrement Valérie LANGLOIS et Daniel GRANDE. Ainsi que mes amies, Rim MAJDOUB et Nassima MAZOUZI dont la compagnie m'avait bien soutenue quand j'étais à l'ICMPE ; elles m'encourageaient à tenir bon et à aller jusqu'au bout.

Je remercie également tout le personnel du CNRS qui a contribué à réaliser ce travail (Nelly LACOUDRE, Christine GAILLET, Julien BABINOT, Rémy PIRES...) ainsi que tous les stagiaires et thésards qui sont passés par notre laboratoire tout au long de la période de ma thèse.

Je remercie infiniment ma belle-mère, Saïda ALOUI, qui m'a trop aidée tout au long de ces années de thèse en tout ce qui est démarches administratifs ainsi que son soutien moral qui ne cesse à m'encourager à continuer et aller jusqu'au bout.

Je remercie enfin, et très sincèrement, mon mari, mes deux petites filles, mes parents, mes frères, mes beaux-parents, mon beau-frère, mes belles sœurs, mes neveux, ma nièces et toute ma famille qui, de près ou de loin, m'ont exhortée et ont contribué, à leur façon à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	8
CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE. GENERALITES SUR LES MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS.....	11
Introduction	12
I. GENERALITE SUR LES MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS	12
I.1. Définition d'un échangeur d'ions.....	12
I.2. Les résines.....	13
I.3. Les membranes échangeuses d'ions	14
I.3.1. Généralités.....	14
I.3.2. Préparation des membranes	16
I.3.2.1. Membranes hétérogènes.....	17
I.3.2.2. Membranes homogènes	17
I.3.3. Propriétés physico-chimiques des MEIs.....	19
I.3.3.1. Mécanisme d'exclusion ionique et potentiel de Donnan.....	19
I.3.3.2. Résistance électrique.....	21
I.3.3.3. Diffusion et auto-diffusion.....	22
I.4. Applications des membranes échangeuses d'ions	22
I.4.1. La dialyse	22
I.4.2. La dialyse ionique croisée ou dialyse de Donnan.....	22
I.4.3. L'électrodialyse (ED).....	23
I.4.3.1. Principe de l'ED.....	23
I.4.3.2. Les variantes de l'électrodialyse	25
I.4.3.3. Electrodialyse à membranes bipolaires.....	26
I.4.3.4. Applications de l'ED et procédés dérivés	27
I.5. Optimisation des propriétés des membranes échangeuses d'ions	28
I.5.1. Une bonne perméabilité sélective.....	28
I.5.2. Une faible résistance électrique	28
I.5.3. Une bonne résistance mécanique.....	28
I.5.4. Une bonne stabilité chimique	29
I.5.5. Un faible coût	29
I.5.6. Bilan	29
II. LIMITES DES PROCEDES ELECTROMEMBRANAIRES	30
II.1. Rendement faradique.....	31
II.2. Polarisation de concentration	31
II.3. Polarisation secondaire.....	33
II.3.1. Définition et influence du colmatage sur les MEIs.....	33
II.4. Défaut dû à l'usure de la membrane : le vieillissement.....	35
Conclusion.....	39
Références bibliographiques	40
CHAPITRE II: LES GRANDEURS DE LA CARACTERISATION STATIQUE, DYNAMIQUE ET STRUCTURALE DES MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS	43
Introduction	44
I. TRAITEMENT DES MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS	44
I.1. Les membranes échangeuses d'ions utilisées.....	44
I.2. Conditionnement et stockage des MEIs	44
I.2.1. Traitement des MECs neuves	45
I.2.2. Traitement des MEAs neuves.....	46
I.2.3. Cas des MEIs usagées	46
II. CARACTÉRISATION STATIQUE DES MEIs NEUVES ET USAGÉES	47
II.1. Taux de gonflement.....	47
II.1.1. Définition et principe.....	47
II.1.2. Méthode de détermination expérimentale	48
II.2. Épaisseur membranaire	48
II.2.1. Définition et principe.....	48
II.2.2. Détermination expérimentale	49

II.3.	Capacité d'échange	49
II.3.1.	Définition et principe.....	49
II.3.2.	Méthodes expérimentales de détermination	50
II.3.2.1.	Protocole de détermination de la capacité d'échange d'une MEC.....	51
II.3.2.2.	Protocole de détermination de la capacité d'échange d'une MEA.....	52
II.4.	Densité membranaire.....	54
II.4.1.	Définition	54
II.4.2.	Méthode expérimentale	55
II.5.	Angle de contact.....	55
II.5.1.	Définition et principe.....	55
II.5.2.	Protocole expérimental	56
III.	LES PRINCIPALES GRANDEURS DE LA CARACTERISATION DYNAMIQUE DES MEIs	58
III.1.	Conductivité électrique membranaire.....	58
III.1.1.	Paramètres influençant la conductivité membranaire	60
III.1.1.1.	Influence de la concentration de l'électrolyte d'équilibrage	60
III.1.1.2.	Influence de la nature du contre-ion.....	60
III.1.1.3.	Influence de la mobilité des porteurs de charges	61
III.1.2.	Dispositif expérimental.....	61
III.1.3.	Description de la pince de mesure	63
III.2.	Perméabilité ionique membranaire.....	65
III.2.1.	Application de la loi de Fick.....	65
III.2.2.	Application de l'équation de Nernst-Planck	65
III.2.3.	Méthodes de mesure de la perméabilité ionique	66
III.2.3.1.	Méthode isotopique.....	66
III.2.3.2.	Méthode potentiométrique	67
III.2.3.3.	Méthodes spectrophotométriques	67
III.2.3.4.	Mesure conductimétrique.....	67
III.2.4.	Protocole expérimental de détermination de la perméabilité ionique des MEIs	68
III.2.5.	Dispositif expérimental.....	69
III.2.5.1.	Description de la cellule.....	69
III.2.5.2.	Description du montage expérimental	70
III.2.5.3.	Protocole expérimental	71
III.3.	Couches limites de diffusion et courant limite	72
III.3.1.	Définition des Couches Limites de Diffusion (CLD)	72
III.3.2.	Les méthodes de détermination de l'épaisseur des CLD	73
III.3.2.1.	Les méthodes directes	73
III.3.2.2.	Les méthodes indirectes	74
III.3.3.	Courant limite de diffusion	76
III.3.4.	Protocole expérimental de détermination du courant limite	78
III.3.4.1.	Description de la cellule de Guillou	78
III.3.4.2.	Description du montage expérimental	81
III.4.	Nombre de transport du contre-ion	84
III.4.1.	Méthodes de mesure	85
III.4.1.1.	Méthode de Hittorf.....	85
III.4.1.2.	Méthode de la « Pile de concentration »	86
III.4.1.3.	Potentiel de membrane : définition et origine	87
III.4.2.	Calcul du nombre de transport.....	88
III.4.3.	Mesure du potentiel de membrane	92
III.4.3.1.	Description du dispositif expérimental	92
III.4.3.2.	Description de la cellule et du système d'agitation.....	93
III.4.3.3.	Description du système de circulation des solutions.....	93
III.4.3.4.	Protocole expérimental	94
III.5.	Essai de traction	96
III.5.1.	Définition et principe.....	96
III.5.2.	Description expérimentale	98
IV.	LES PRINCIPALES GRANDEURS DE LA CARACTERISATION STRUCTURALE DES MEIs...	100
IV.1.	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	100
IV.1.1.	Définition et principe.....	100
IV.1.2.	Protocole expérimental	102

IV.2. Microscopie électrique à balayage (MEB)	103
IV.2.1. Principe du MEB	103
IV.2.2. Description du dispositif expérimental	104
IV.3. Spectroscopie de dispersion d'énergie par rayons X (EDS).....	106
IV.3.1. Définition et principe.....	106
IV.3.2. Description expérimentale	107
Conclusion.....	107
Références bibliographiques	108
CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX, INTERPRETATIONS ET EXPLOITATIONS	112
Introduction	113
I. Description des échantillons de membrane.....	113
II. Caractérisation statique.....	114
III. Analyse IRTF en transmission.....	116
IV. Angle de contact	118
V. La microscopie électronique à balayage (le MEB)	120
V.1. Comparaison des deux faces d'une membrane usagée	120
V.2. Photos MEB des MEC1	122
V.3. Photos MEB des MEC2	124
V.4. Photos MEB des MEA1	126
V.5. Photos MEB des MEA2	128
VI. Essai de traction	131
VII. Conductivité membranaire	132
VIII. Perméabilité ionique	138
IX. Courant limite et nombre de transport du contre-ion	144
X. Analyse élémentaire par spectroscopie de dispersion d'énergie par rayon X.....	148
Conclusion.....	154
Références bibliographiques	156
CONCLUSION GENERALE.....	158
ANNEXES	162

INTRODUCTION GENERALE

La fin du XX^{ème} siècle a été marquée par un développement très important des techniques de séparation par l'intermédiaire de membranes neutres ou fonctionnalisées, pouvant être minérales ou organiques. Ces techniques non énergivores sont actuellement au cœur de plusieurs procédés industriels de production ou de traitement des eaux et d'effluents, et de fractionnement de mélanges de natures différentes (agroalimentaire, réactionnels,...) : Electrodialyse, Electro-électrodialyse, Electrodialyse à membrane bipolaire, Osmose inverse, Nanofiltration, Microfiltration,... Les membranes échangeuses d'ions constituent une famille de séparateurs en plein essor et en adaptation permanente aux évolutions des besoins industriels grâce aux avancées technologiques dans la synthèse, la modification et la mise en forme des polymères.

Cependant, il reste difficile d'estimer la durée de vie de ces matériaux qui peut être très variable d'une application à l'autre. Les membranes échangeuses d'ions, tout comme les membranes poreuses, tendent à perdre de leurs propriétés physicochimiques et séparatives tout au long de leur utilisation. Il s'agit là du phénomène de vieillissement de ces membranes. Ce phénomène s'accompagne d'une diminution du rendement des opérations et de l'augmentation de leurs coûts : surconsommation d'énergie, et/ou remplacement plus fréquent des membranes. Ainsi, l'évaluation de la durée de vie d'une membrane à la sortie de sa chaîne de production, ou de son degré de vieillissement après une certaine durée d'utilisation, constitue un élément très important dans la sélection des matériaux, dans la maîtrise des coûts opérationnels (investissement et fonctionnement) et dans la réduction de volumes des polymères à recycler.

Lors de mes travaux de thèse, nous nous sommes intéressée à l'électrodialyse conventionnelle, procédé utilisé pendant plus de 50 ans dans diverses applications, telles que la production d'eau potable à partir de sources d'eau saumâtre, la production d'eau ultrapure pour l'industrie microélectronique, le traitement et la valorisation de certains effluents liquides dans les industries de l'environnement, le traitement de certains produits agroalimentaires, la purification de produits pharmaceutiques.

En partenariat avec l'équipementier Eurodia Industrie S.A., leader européen dans le domaine d'utilisation des membranes échangeuses d'ions, nous avons lancé une première étude scientifique portant sur le vieillissement de certaines membranes issues d'unités d'électrodialyse utilisées dans l'industrie agroalimentaire française. Pour des raisons

évidentes de confidentialité, nous ne dévoilons pas dans ce mémoire la nature exacte de ce procédé et des membranes utilisées.

Dans cette étude exploratrice nous avons utilisé de nombreuses techniques de caractérisation physicochimique et structurale pour caractériser quatre paires de membranes, deux échangeuses de cations et deux échangeuses d'anions. Chaque paire est formée d'un échantillon neuf et d'un autre retiré d'une unité d'électrodialyse après deux ans de service. Notre analyse est donc basée sur la comparaison des différents aspects et paramètres caractéristiques de ces échantillons. Nous chercherons donc les principales évolutions observables et/ou mesurables et à conclure sur les grandes lignes des mécanismes de vieillissement de ces matériaux.

Nous avons articulé la présentation de notre mémoire en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les principales applications de l'électrodialyse et les phénomènes limitant ces procédés. Pour plus de clarté, nous avons organisé ce chapitre en trois grands paragraphes. Dans le premier, nous avons rappelé quelques généralités sur les membranes échangeuse d'ions. Dans le second, nous nous sommes intéressée au procédé d'électrodialyse et à certaines de ses variantes. Enfin, nous avons détaillé la littérature existante sur les divers phénomènes pouvant altérer le bon fonctionnement de l'électrodialyse.

Dans le second chapitre nous définissons les différentes grandeurs caractéristiques des membranes échangeuses d'ions utilisées dans ce travail. Pour chacune de ces grandeurs, nous avons effectué une étude détaillée qui nous a permis de mettre au point ou de sélectionner le mode opératoire le plus approprié pour sa détermination. Les détails expérimentaux sont alors présentés afin de mieux interpréter nos résultats.

Le troisième et dernier chapitre est dédié à la présentation, interprétation et exploitation des principaux résultats expérimentaux. Nous avons pu ainsi mettre en évidence quelques étapes clefs dans les mécanismes de vieillissement des membranes échangeuses d'ions et confirmer quelques résultats obtenus par d'autres auteurs sur des matériaux comparables. Des indicateurs principaux ont été identifiés pour mettre en œuvre le suivi industriel de ces membranes et mieux cibler les futures études sur ce thème.

**CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.
GENERALITES SUR LES MEMBRANES ECHANGEUSES
D'IONS.**

Introduction

Dans ce chapitre nous rappelons dans un premier temps les principes fondamentaux régissant le fonctionnement d'une membrane échangeuse d'ions ainsi que les principales applications qui en découlent. Ensuite, nous nous intéresserons aux procédés électro-membranaires et surtout à l'électrodialyse conventionnelle. Après, nous évoquerons également les limites d'application de ces procédés et spécialement celles liées à l'utilisation de la membrane. Enfin, nous présentons l'état de l'art sur les quelques études effectuées sur le vieillissement des MEI

I. GENERALITE SUR LES MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS

I.1. Définition d'un échangeur d'ions

Les échangeurs d'ions sont des matériaux insolubles possédant des groupements fonctionnels ionisés, porteurs de charges positives ou négatives et des ions mobiles de signe contraire échangeables avec d'autres provenant d'une solution à son contact. L'échange d'ions est réalisé sans détérioration ou solubilisation et sans modification du nombre total d'ions.

Dans un échangeur d'ions, les ions de charge identiques à celle des sites fixes sont appelés co-ions et ceux de charges contraires sont appelés contre-ions (un exemple d'un échangeur de cations est illustré par la figure 1).

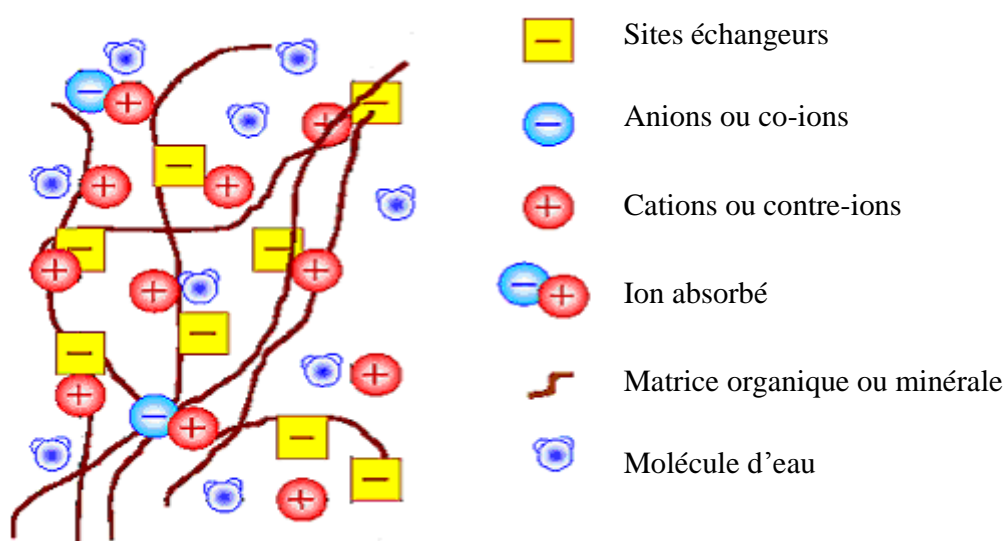
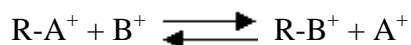


Figure 1: Représentation schématique d'un échangeur de cation

Les réactions d'échange d'ions sont réversibles et sélectives : on note R la matrice.



Les réactions d'échange d'ions sont régies par la loi des équilibres chimiques c'est-à-dire qu'elles se déroulent jusqu'à ce que les concentrations des divers ions atteignent certaines proportions précises.

Il existe différentes formes d'échangeurs d'ions ; les plus importants sont les échangeurs minéraux, les échangeurs synthétiques inorganiques et organiques. Nous décrirons les plus couramment utilisés : les échangeurs de nature organique qui sont sous la forme de grains ou de membrane.

I.2. Les résines

Ce sont de petites billes hydrophiles, d'un diamètre d'environ 0,6 mm. Ce sont des échangeurs d'ions qui ne peuvent échanger qu'une quantité définie d'ions. Si la capacité d'échange est épuisée, les échangeurs d'ions doivent être régénérés. On exploite le fait que l'échange d'ions dépend non seulement de la valence des ions concernés, mais aussi de leur concentration. Lors de la régénération, on fournit à l'échangeur d'ions saturé une forte concentration de ses contre-ions d'origine.

Dans le tableau 1, on cite quelques propriétés des échangeurs cationiques et anioniques.

Tableau 1 : Propriétés des échangeurs cationiques et anioniques [1].

Résines cationiques	Groupe actif échangeur	Réactifs de régénération	Capacité d'échange (éq.g.L ⁻¹ de résine) Gel Macroporeux		Sous forme H ⁺ fixe
Fortement acides	-SO ₃ H (groupes sulfoniques)	HCl ou H ₂ SO ₄ excès : 1 à 2 fois la quantité stœchiométrique	1,4 - 2,2	1,7 - 1,9	Tous les cations. (ex : Na ⁺ , Cu ²⁺)
Faiblement acides	-COOH	HCl ou H ₂ SO ₄ pas d'excès	3,5 - 4,2	2,7 - 4,8	Préférence pour les cations à valence multiple

Résines anioniques	Groupe actif échangeur	Réactifs de régénération	Capacité d'échange (éq.g.L ⁻¹ de résine)		Sous forme OH ⁻ fixe
Fortement basiques	-N(CH ₃) ₃ ⁺ (groupes ammonium quaternaire)	Lessive de soude excès : 1 à 2 fois quantité stœchiométrique	1,2 - 1,4 1,3 - 1,5	1,0 - 1,1 1,1 - 1,2	Tous les anions d'acides faibles (HCO ₃ ⁻ , HSiO ₃ ⁻ , H ₂ BO ₃ ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , CN ⁻) et forts

Faiblement basiques	N (amines tertiaires)	Lessive de soude excès : 0,5 fois quantité stœchiométrique	1,4 - 2	1,2 - 1,5	Préférence pour les anions d'acides forts (Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , CN^- complexé
---------------------	--------------------------	--	---------	-----------	---

I.3. Les membranes échangeuses d'ions

I.3.1. Généralités

Une membrane échangeuse d'ions, MEI, est un échangeur d'ions façonné sous la forme d'une feuille dont l'épaisseur est faible devant ses autres dimensions (figure 2).

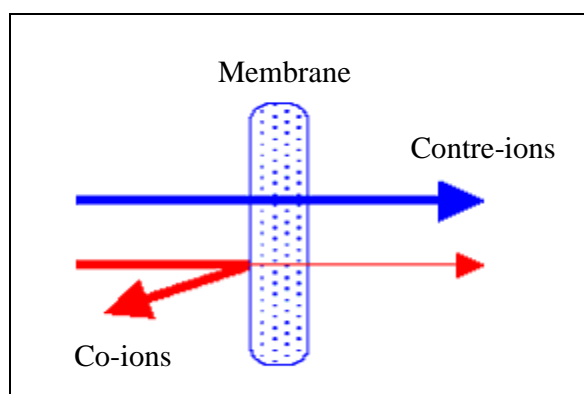


Figure 2 : Représentation schématique d'une membrane échangeuse d'ions.

Il existe deux types de membranes échangeuses d'ions :

- Les membranes échangeuses de cations, MECs, qui contiennent des groupes chargés négativement fixés à une matrice de polymère tels que $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$.

Dans une MEC, les anions fixes sont en équilibre électrique avec des cations mobiles dans les "interstices" du polymère qui représente schématiquement la matrice d'une membrane échangeuse de cations.

Les co-ions sont plus ou moins complètement exclus de la matrice de la membrane en raison de leur charge électrique qui est identique à celle des ions fixes. En raison de l'exclusion des co-ions (exclusion de Donnan), une membrane échangeuse de cations est sélectivement perméable aux cations.

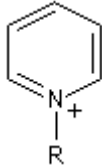
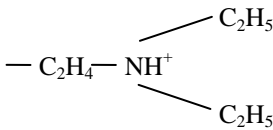
- Les membranes échangeuses d'anions, MEAs, contiennent des groupes chargés

positivement tels que RNH_2^+ , R_2NH^+ et surtout R_3N^+ fixés à une matrice de polymère. Elles excluent inversement les cations et sont perméables aux anions.

La présence des sites fonctionnels ionisables rend le polymère fortement hydrophile ce qui nécessite souvent une réticulation des chaînes pour éviter leur dispersion en présence de solutions aqueuses. Ainsi, nous obtenons des poly-ions dont l'électroneutralité est assurée par la présence des contre-ions [2].

Les échangeurs d'ions actuels sont essentiellement à base de polystyrène ou de polyacrylate réticulés (tableau 2) ou fluoro-carbonés avec enchevêtrement des chaînes.

Tableau 2 : Les différents types d'échangeurs d'ions

Echangeurs de cations		Echangeurs d'anions	
Nature de la fonction ionisable : $-\text{R}^-$		Nature de la fonction ionisable : $-\text{R}^+$	
<i>Acide fort</i>	<i>Acide faible</i>	<i>Base forte</i>	<i>Base faible</i>
Exemple : sulfonique $-\text{SO}_3^-$	Exemple : carboxylique $-\text{CO}_2^-$	ammonium quaternaire : $-\text{NR}_3^+$ Exemples : triméthylammonium : $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ Pyridinium : 	forme protonnée d'une amine $\text{I}^{\text{aire}}, \text{II}^{\text{aire}} \text{ ou } \text{III}^{\text{aire}} : -\text{NHR}_2^+$ Exemple : diéthylaminoéthyl ammonium 

Les groupes fonctionnels acides sont connus pour être plus stables chimiquement et thermiquement que les groupes basiques [3].

On distingue deux types de MEIs, des membranes homopolaires et d'autres bipolaires :

- Les membranes homopolaires ne contiennent qu'un seul type de sites échangeur d'ions. Les différents groupes ioniques ont un effet sur la stabilité vu que certains seront dissociés sur tout le domaine de pH pendant que d'autres ne le seront qu'au-

delà ou en deçà d'une limite donnée : ces membranes se comportent comme des acides et des bases, forts ou faibles. Les ions échangeables sont de signe opposé aux groupes fonctionnels fixés sur le matériau et peuvent circuler de site en site.

- Les membranes bipolaires (MBPs) résultent de "l'accolement" de deux membranes échangeuses d'ions de perméabilités opposées. Leur description ne peut être dissociée de l'application à laquelle elles sont employées : la dissociation des molécules d'eau en protons et ions hydroxydes sous l'effet d'un champ électrique dans le but de leur recombinaison avec des anions et des cations pour obtenir l'acide et la base correspondants à partir de leur sel. La structure principale d'une membrane bipolaire dans sa configuration d'utilisation est illustrée par un la figure 3. Notons que l'énergie d'activation de la réaction de dissociation de l'eau est très élevée, ce qui nécessite l'introduction d'un catalyseur offrant des chemins réactionnels alternatifs. Ce catalyseur peut être ionique (Cr^{3+} , Fe^{3+} , $-\text{PO}_3\text{H}^-/-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{COOH}/-\text{COO}^-$) ou moléculaire (Pyridine). Il peut être déposé sur la face échangeuse de cations ou sur la face échangeuse d'anions. Il s'agit là de l'élément le plus complexe lors de la production d'une membrane bipolaire [4-6].

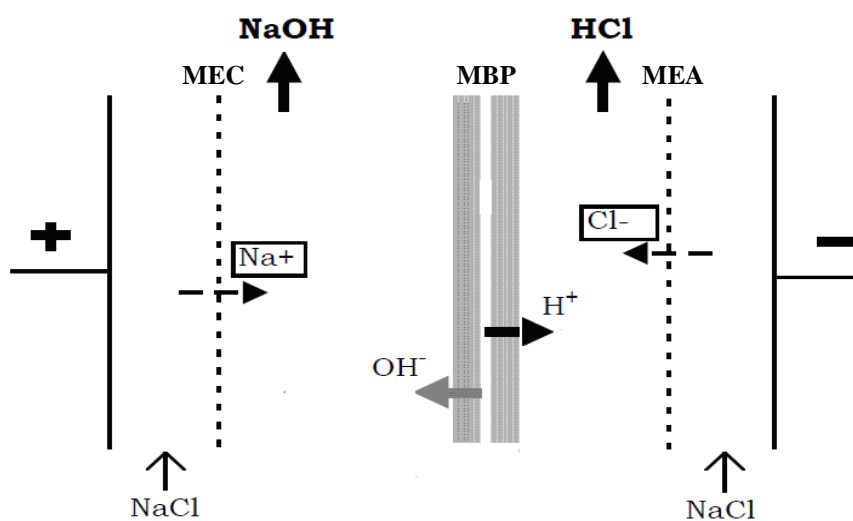


Figure 3 : Schéma général du fonctionnement d'une membrane bipolaire.

I.3.2. Préparation des membranes

Les procédés de synthèse de matériaux pour les membranes échangeuses d'ions sont similaires à ceux utilisés pour les résines échangeuses d'ions. De nombreuses combinaisons sont possibles entre différentes matrices polymères et leurs fonctionnalisations.

On distingue généralement deux modes de préparation des MEIs conduisant à des structures soit homogènes soit hétérogènes [7].

I.3.2.1. Membranes hétérogènes

Les MEIs hétérogènes sont préparées à partir de grains de résines échangeuses d'ions dispersés dans un liant inerte pour former un gel réticulé qui peut être moulé en feuille plus ou moins fines ou enduit sur une trame de renforcement. L'intérêt de ces membranes réside dans leur facilité de préparation mais elles possèdent en général de fortes épaisseurs (≈ 100 à $500 \mu\text{m}$).

Les membranes hétérogènes, qui ont de faibles résistances électriques, contiennent plus de 65% en masse de particules échangeuses d'ions. Cependant, à cause du gonflement de ces particules au contact de solutions aqueuses, il est difficile d'y associer de bonnes propriétés mécaniques. Aussi, chaque fois que les propriétés mécaniques sont satisfaisantes, les propriétés électriques sont plutôt décevantes et réciproquement. En général, les membranes hétérogènes auront de hautes résistances électriques, toutefois, elles représentent l'avantage d'avoir des coûts de production relativement faibles [8], ce qui les rend compétitives pour certaines applications ou à une échelle locale.

I.3.2.2. Membranes homogènes

Les MEIs homogènes sont préparées par greffage de groupements fonctionnels d'échange d'ions directement sur les chaînes du polymère. Cela conduit à une distribution plus régulière des groupes chargés sur l'ensemble de la matrice de la membrane.

Dans cette partie nous allons décrire les méthodes de préparation d'une MEC et d'une MEA par copolymérisation styrène-divinylbenzène. Ces membranes sont parmi les premières membranes homogènes à avoir été fabriquées. Elles ont largement été décrites et ont fait l'objet de nombreux dépôts de brevets [9-14].

Les membranes échangeuses de cations sont généralement obtenues par copolymérisation suivie d'une sulfonation (figure 4), alors que les membranes échangeuses d'anions s'obtiennent par chloration suivie d'une amination du copolymère (figure 5).

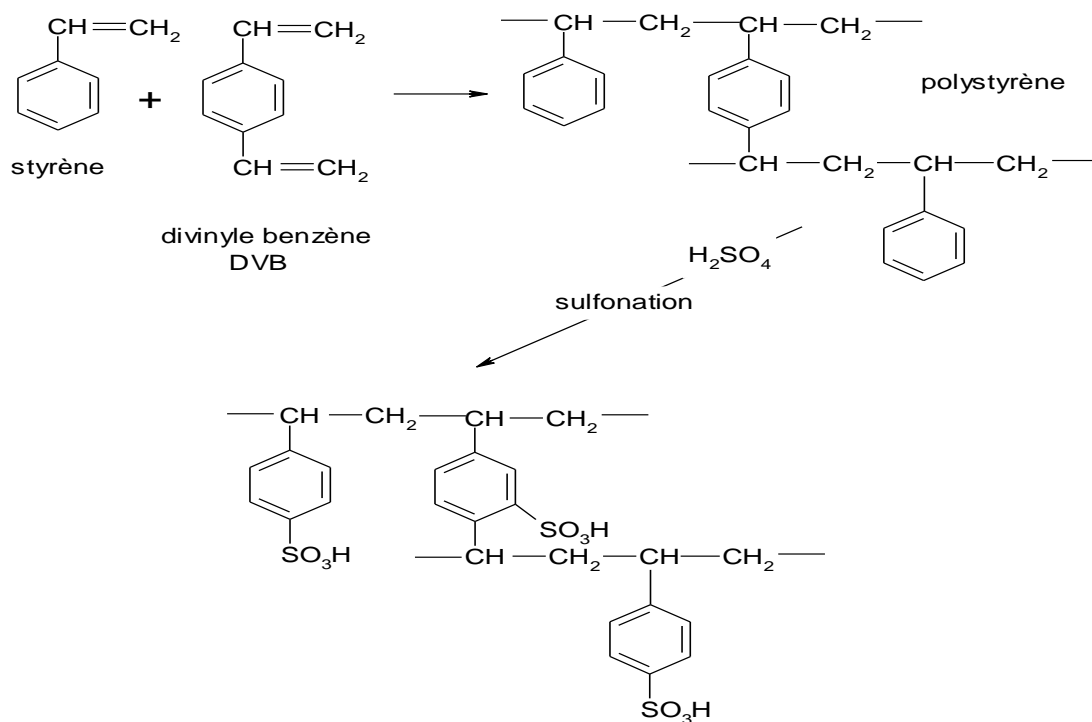


Figure 4 : Préparation d'une MEC homogène.

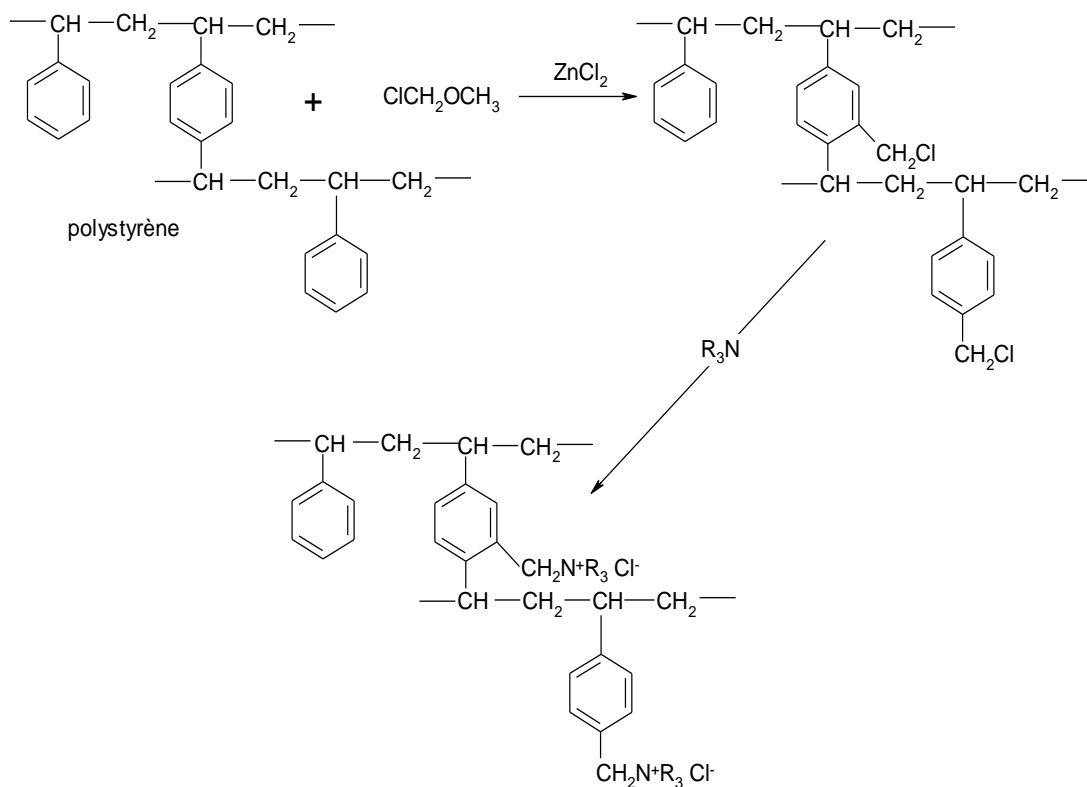


Figure 5 : Préparation d'une MEA homogène.

I.3.3. Propriétés physico-chimiques des MEIs

I.3.3.1. Mécanisme d'exclusion ionique et potentiel de Donnan

Pour expliciter le mécanisme d'exclusion ionique, nous avons pris l'exemple d'une membrane échangeuse de cations.

La perméabilité sélective à un type d'ions est en grande partie due à un phénomène de répulsion électrostatique. En effet, pour une MEC, les anions fixés sur la matrice polymère sont en équilibre (pour assurer l'électroneutralité obligatoire de la membrane) avec les cations mobiles (contre-ions). De ce fait, les anions libres contenus dans l'électrolyte (co-ions) sont presque totalement rejetés de la membrane. Ce rejet est appelé exclusion de Donnan en référence à celui qui a formulé cette hypothèse en premier [15]. L'exclusion ionique crée une différence de potentiel électrique entre la membrane et la solution diluée adjacente : le potentiel de Donnan. Du fait de la concentration des charges fixes négatives, comparativement plus grande dans la membrane, les cations sont attirés par la membrane et ont une concentration plus élevée dans la membrane que dans la solution adjacente. Par contre, la concentration des co-ions est supérieure dans la solution que dans la membrane (exclusion de Donnan). Il apparaît donc une différence de concentration des anions et des cations entre la membrane (riche en cations) et la solution adjacente (riche en anions). Puisque l'électroneutralité est requise en tout point de la membrane et de la solution, la diffusion des ions entraîne la création d'un espace de charges qui vient contrecarrer le gradient de concentration : un équilibre s'établit ainsi entre la tentative de diffusion d'un côté et l'établissement d'une différence de potentiel de l'autre (figure 6).

Ce phénomène d'exclusion de Donnan est à l'origine de la perméabilité sélective des membranes. Une membrane soumise à une différence de potentiel se comporte comme un conducteur ionique autorisant un passage sélectif aux cations ou aux anions en fonction de la nature de leurs sites fonctionnels.

Les lois de la thermodynamique permettent de mettre ce phénomène en équation.

Les potentiels chimiques du cation C^+ de valence z_c dans la membrane, $\mu_m(C^+)$ et dans la solution $\mu_s(C^+)$ s'écrivent :

$$\mu_m(C^+) = \mu_m^0(C^+) + RT \ln a_m(C^+) + F\Phi_m \quad (\text{I. 1})$$

$$\mu_s(C^+) = \mu_s^0(C^+) + RT \ln a_s(C^+) + F\Phi_s \quad (\text{I. 2})$$

où $\mu_m^0(C^+)$ et $\mu_s^0(C^+)$ représentent respectivement le potentiel chimique standard de l'ion C^+ dans la membrane et dans la solution.

Les activités du cation dans la membrane et en solution sont notées respectivement $a_m(C^+)$ et $a_s(C^+)$. Φ_m et Φ_s sont les potentiels électriques dans la membrane et dans la solution.

R est la constante des gaz parfait, T la température absolue (K) et F est la constante de Faraday (96500 C.eq⁻¹).

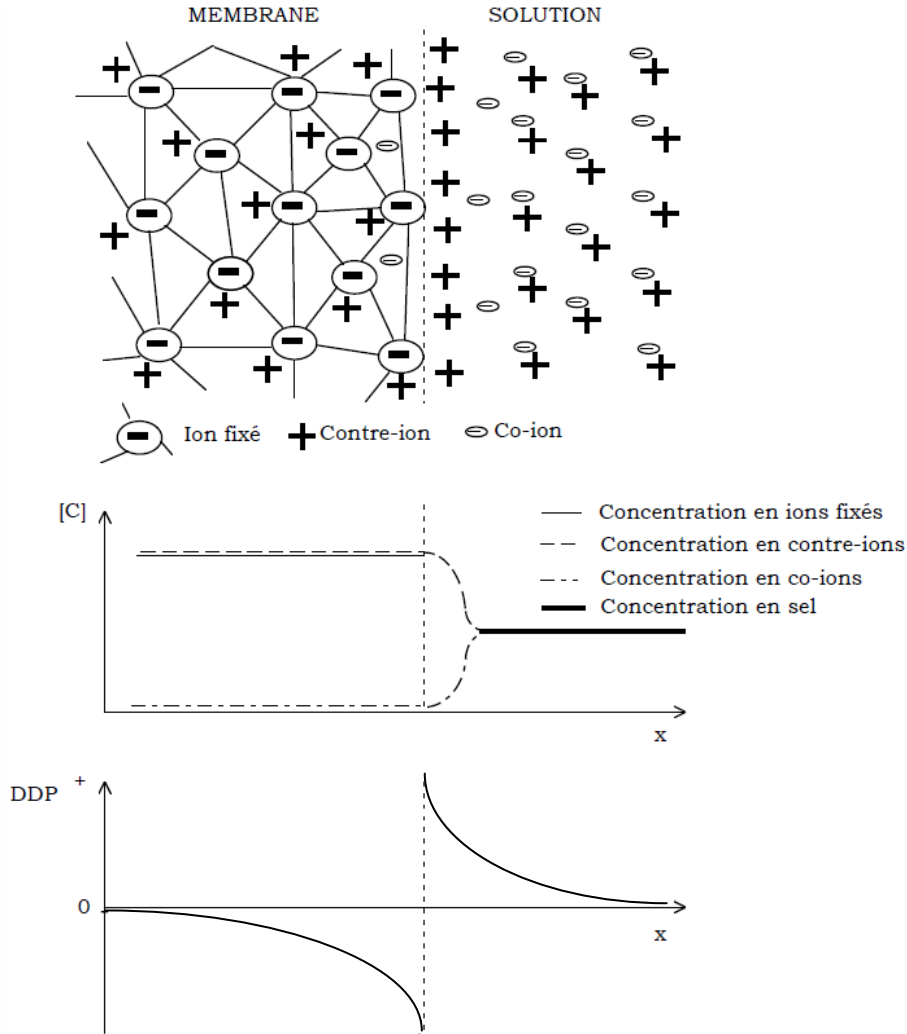


Figure 6 : Profil de concentration et potentiel Donnan à l'interface membrane solution.

A l'équilibre, les potentiels chimiques sont égaux. En faisant l'hypothèse que les potentiels chimiques standards sont identiques et en assimilant l'activité des ions à leur concentration, l'expression du potentiel de Donnan s'écrit :

$$\Phi_m - \Phi_s = \frac{RT}{z_c \cdot F} \ln \frac{[C^+]_s}{[C^+]_m} \quad (I.3)$$

Ce potentiel peut aussi s'écrire pour l'anion A^- , par analogie comme :

$$\Phi_m - \Phi_s = \frac{RT}{z_a \cdot F} \ln \frac{[A^-]_m}{[A^-]_s} \quad (I.4)$$

Ainsi, on a :

$$\frac{1}{z_a} \ln \frac{[A^-]_m}{[A^-]_s} = \frac{1}{z_c} \ln \frac{[C^+]_s}{[C^+]_m} \quad (I.5)$$

$$\left(\frac{[A^-]_m}{[A^-]_s} \right)^{\frac{1}{z_a}} = \left(\frac{[C^+]_s}{[C^+]_m} \right)^{\frac{1}{z_c}} \quad (I.6)$$

Lorsque la concentration est faible en solution, $\frac{[C^+]_s}{[C^+]_m}$ tend vers 0.

D'après (I.6), $\frac{[A^-]_m}{[A^-]_s}$ tend aussi vers zéro. Donc, la concentration en anion dans la membrane

$[A^-]_m$ tend elle aussi vers zéro. Le co-ion A^- ne peut pratiquement pas pénétrer dans la membrane ; c'est la traduction mathématique du principe d'exclusion de Donnan. Dans ce cas, on parle de membrane idéale. Toutefois, quand le rapport $\frac{[C^+]_s}{[C^+]_m}$ augmente, le rapport

$\frac{[A^-]_m}{[A^-]_s}$ n'est plus nul, traduisant ainsi le fait que des co-ions peuvent pénétrer la membrane,

qui perd de sa sélectivité et devient par conséquent non idéale.

I.3.3.2. Résistance électrique

Cette propriété permet de quantifier la cinétique de transport ionique au sein de la membrane échangeuse d'ions. Elle déterminera le besoin en énergie électrique pour l'utilisation dans un procédé électromembranaire. Elle dépend non seulement de la nature des ions qui portent le courant mais aussi de la nature du matériau polymère, de son degré de réticulation et plus pratiquement de son gonflement. Elle est le plus souvent déterminée par mesure conductimétrique sachant que la conductivité de plusieurs membranes ne peut être comparée que si elle est mesurée dans des conditions et méthodes exactement identiques (température, électrolyte, concentration, courant, etc.). Elle est comprise entre 0,7 et 18 $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ suivant le type de membranes [16].

I.3.3.3. Diffusion et auto-diffusion

Ce phénomène n'existe que lorsque la membrane n'est pas idéale. Si une MEI est placée entre deux solutions d'un même électrolyte de concentrations différentes, il y a diffusion de l'électrolyte du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré de telle sorte à équilibrer les potentiels chimiques. Si les concentrations sont identiques, un phénomène d'auto-diffusion est constaté : il a lieu en respectant un bilan de transfert de matière nul à travers la membrane. Lorsque les concentrations de part et d'autre de la membrane sont trop différentes, le phénomène de diffusion peut être limitant pour l'électrodialyse car il implique un transfert en sens inverse. Le problème intervient en particulier dans les procédés de purification poussée comme celui de l'eau ultrapure.

I.4. Applications des membranes échangeuses d'ions

I.4.1. La dialyse

Cette technique est initialement développée dans le secteur médical [17,18] pour la dialyse rénale ou sanguine puis étendue à des techniques de purification. Le principe de la dialyse repose sur la diffusion de substances hydrosolubles, ioniques (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^-) ou moléculaires (glycoses), de faible poids moléculaire du plasma dans le dialysat (mélange concentré d'électrolytes utiles pour le patient) au travers d'une membrane semi-perméable sous l'effet de leurs gradients de concentration.

La membrane séparant les deux compartiments, sang et liquide de dialyse, comporte des milliers de pores microscopiques qui permettent le passage d'eau (osmose) et de certaines substances dissoutes (diffusion) de petit volume, mais pas celui de substances de volume plus important.

I.4.2. La dialyse ionique croisée ou dialyse de Donnan

La dialyse ionique croisée (figure 7) est un procédé de séparation membranaire dans lequel deux ou plusieurs ions sont échangés de part et d'autre de la membrane ionique sous la seule action de leur gradient de concentration [19].

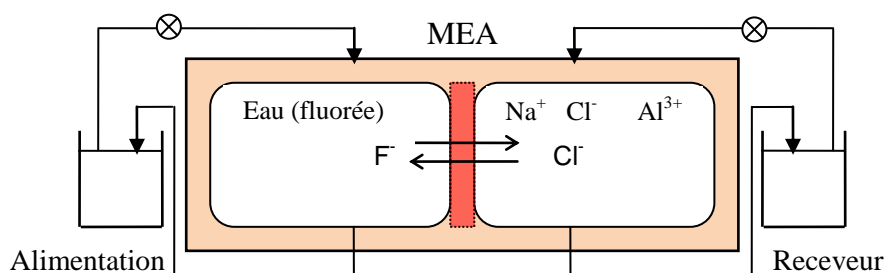


Figure 7 : Principe de la Dialyse de Donnan appliquée à la défluoruration des eaux.

Cette technique a reçu des applications très diverses, aussi bien dans le domaine industriel, comme l'élimination des fluorures [19] et des nitrates [20] des eaux usées et la récupération de l'acide des eaux usées dans les procédés de régénération des résines [21], que dans le domaine analytique, comme la préconcentration de terres rares pour des dosages divers [22] et la préconcentration de Cu, Ni, Co, Cd et Mn pour dosage par chromatographie ionique [23]. Il est à noter que la présence d'ions complexant dans le receveur, tel que les ions Al^{3+} lors de la défluoruration des eaux, accélère le procédé et améliore son rendement.

I.4.3. L'électrodialyse (ED)

I.4.3.1. Principe de l'ED

L'électrodialyse est un procédé électromembranaire qui utilise des membranes échangeuses d'ions soumises à l'action d'un champ électrique. Elle représente l'un des procédés à MEIs les plus répondus à l'heure actuelle [24,25].

Cette technique d'électrodialyse permet l'extraction et la reconcentration d'espèces ionisées, dans le but, soit de dépolluer ou dessaler un effluent, soit d'en récupérer des produits valorisables.

Il s'agit de placer sur le trajet des ions une série alternée de membranes permselectives aux anions et aux cations. La migration est limitée dans les compartiments formés par cette série de membranes, certains s'appauvrissent tandis que d'autres s'enrichissent en espèces ioniques [7].

Le schéma de la figure 8 permet d'illustrer l'agencement des membranes et les différents flux de transfert qui interviennent pendant l'électrodialyse d'une solution de NaCl.

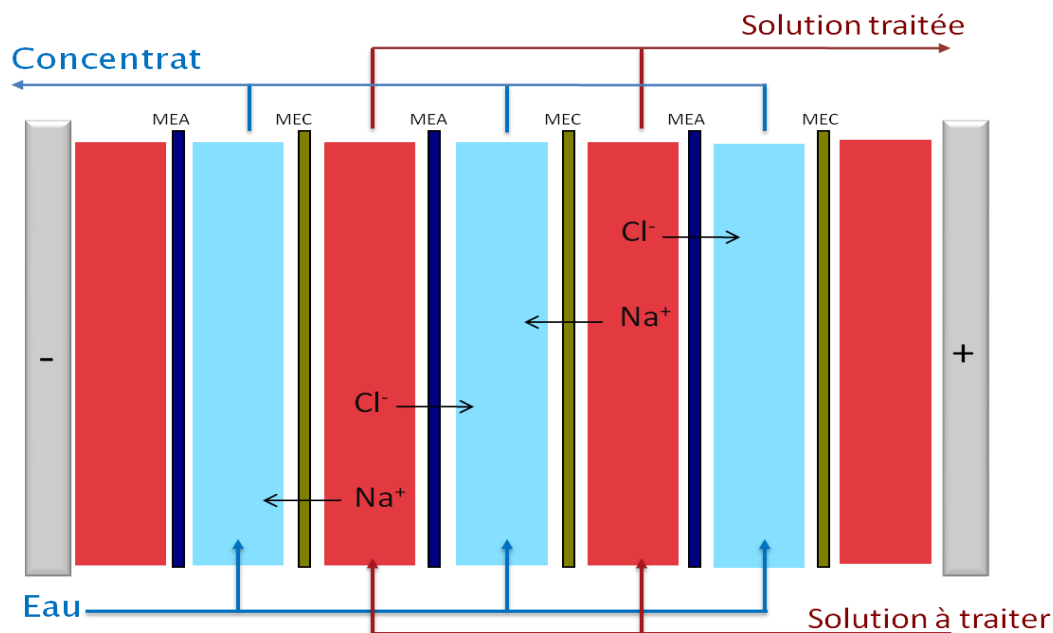


Figure 8 : Principe de l'électrodialyse d'une solution de NaCl.

Les MEAs et MECs sont disposées alternativement entre deux électrodes situées aux extrémités du module. Une cellule élémentaire est constituée de deux compartiments (1) et (2). Lors du passage du courant électrique, les cations sont attirés par le pôle négatif : ils peuvent quitter (1) en migrant à travers la MEC mais sont piégés dans (2) à cause de la présence de la MEA. Les anions migrent en sens inverse. Ainsi, le compartiment (1) dans lequel arrive l'effluent brut s'appauvrit progressivement en espèces ioniques (la solution qui en résulte est appelée diluât) tandis que le compartiment (2) s'enrichit en ces mêmes ions (concentrât).

Les espèces neutres présentes dans l'alimentation ne sont pas modifiées et se retrouvent dans le diluât. Les électrodes sont maintenues au contact de circuits indépendants seulement destinés à assurer la conduction électrique et d'éliminer les produits de réactions aux électrodes. Dans les installations industrielles, les empilements peuvent atteindre plusieurs centaines de cellules élémentaires dans des assemblages de type filtre-presse. L'espace entre une paire de MEIs est occupé par des espaceurs en polymère qui, par leur géométrie et forme, fixent l'épaisseur du compartiment et le régime hydrodynamique. En effet, ces espaceurs créent des turbulences locales au niveau des interfaces membrane / solution afin d'améliorer les échanges en réduisant l'effet des couches limites de diffusion.

I.4.3.2. Les variantes de l'électrodialyse

Il existe des dérivés du procédé de base de l'électrodialyse où la cellule comporte plus de deux circuits permettant de réaliser des conversions chimiques calquées sur des réactions de métathèse (réaction de double décomposition ionique, classique en chimie des solutions).

a) *Electrodialyseur à trois compartiments*

Pour ce type d'électrodialyseur, nous prenons l'exemple de la neutralisation d'une base par conversion cationique. La cellule élémentaire reste la même (voir principe de l'ED). La soude à neutraliser est introduite dans les compartiments notés (1). Une solution d'acide chlorhydrique circule dans les compartiments notés (3). Les anions chlorures sont transférés à travers les MEAs et se recombinent avec les cations sodium pour donner en sortie du chlorure de sodium. L'eau est évacuée au fur et à mesure des compartiments (1) et (3) (figure 9).

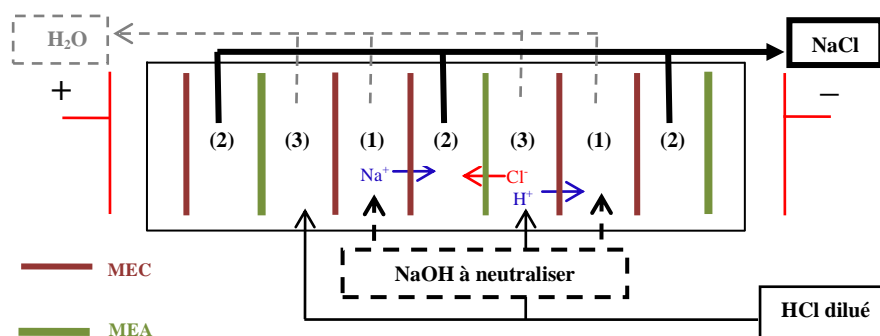


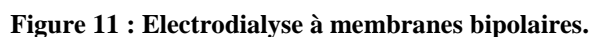
Figure 9 : Montage d'électrodialyse à trois compartiments pour la neutralisation de la soude caustique.

b) *Electrodialyseur à quatre compartiments*

Dans un électrodialyseur à quatre circuits, deux solutions sont injectées dans deux compartiments non contigus. Sous l'action du champ électrique, les anions et les cations de la solution initiale quittent leur compartiment et pénètrent dans le compartiment adjacent. Il se produit ainsi une réaction de double décomposition ionique mais grâce à la présence des membranes les nouveaux sels formés ne sont pas mélangés et les réactions n'ont pas besoin d'être suivies de phases de séparation (figure 10).



Dans un électrodialyseur à membrane bipolaire, la membrane (bipolaire) se trouve intercalée entre deux solutions d'un même électrolyte A^-M^+ (face échangeuse d'anions côté anode et face échangeuse de cations côté cathode) et elle génère (à $I < I_{lim}$), sous l'effet du champ électrique des ions H^+ et OH^- provenant de l'électrolyse de l'eau contenue dans l'interstice inter-membranaire (figure 11). L'acide et la base peuvent être ainsi simultanément formés à partir du sel en intercalant une MEC entre chaque membrane bipolaire.



I.4.3.4. Applications de l'ED et procédés dérivés

L'électrodialyse conventionnelle a connu ces dernières années le développement de nombreuses applications. Cette opération permet de purifier, concentrer et déminéraliser des mélanges issus de l'industrie chimique ou agroalimentaire, ou aussi des eaux trop chargées de minéraux. Les principales applications de l'électrodialyse consistent en la concentration, la dilution voire l'épuisement ionique de solutions. Depuis plus de trente ans, il existe des installations de dessalement dans les zones où les eaux souterraines sont saumâtres, par exemple aux USA et en Russie.

Pour des fortes concentrations en sel, l'ED classique est concurrencée par l'OI (osmose inverse) et la distillation. Pour le dessalement des eaux saumâtres cette technique est plus rentable car elle permet de traiter des quantités d'eau beaucoup plus grandes pour un coût énergétique identique. Par contre, l'ED est intéressante pour la production de sel de cuisine [26,27] à partir de l'eau de mer. La technique consiste à concentrer cette eau pour augmenter sa teneur en sel avant d'extraire ce dernier.

L'ED occupe une large place dans l'industrie agro-alimentaire pour traiter les co-produits. Elle est utilisée pour désacidifier les jus de fruits et la stabilisation tartrique des vins [28,29], pour purifier les mélasses de sucrerie [30], pour la déminéralisation du lactosérum en vue de son recyclage pour l'alimentation animale ou humaine, la confection de glaces ou encore comme base pour les préparations de laits infantiles [31-34]. Enfin, de nombreux procédés sont proposés depuis une dizaine d'années pour contribuer au recyclage d'effluents de tannerie [35], de bains acides, d'eau de rinçage contenant des métaux lourds et toxiques [36,37], etc.

Dans tous les cas, l'électrodialyse semble être utilisée sur le principe du « tout » ou « rien ». Cela signifie que si l'opération est un succès, l'ED est utilisée industriellement. Dans le cas contraire, il est rare que l'on cherche à remédier aux problèmes rencontrés : on préfère donc utiliser des méthodes élémentaires et bien connues même si elles sont moins performantes. C'est par exemple le cas de la neutralisation des bains acides issus de l'industrie de traitement des surfaces par ajout de soude et non pas par ED à trois compartiments. Par ailleurs, souvent seules les performances globales du procédé sont étudiées en termes de rendement énergétique et d'efficacité de déminéralisation sur l'effluent présenté.

I.5. Optimisation des propriétés des membranes échangeuses d'ions

Les chercheurs et industriels essaient toujours d'améliorer les procédés membranaires afin d'obtenir des performances optimales. Ils ont constaté qu'un rendement satisfaisant dans un procédé membranaire repose avant tout sur un choix judicieux de la membrane. Ce choix se justifie par les propriétés physico-chimiques aussi bien des membranes que celles des solutions à traiter.

Les propriétés des membranes échangeuses d'ions sont déterminées par différents paramètres, tels que la densité du réseau de polymère, le caractère hydrophobe ou hydrophile de la matrice polymère, le type et la concentration des charges fixes dans le polymère, et la morphologie de la membrane elle-même [38]. Les principales propriétés recherchées des MEIs sont :

I.5.1. Une bonne perméabilité sélective

La membrane doit être perméable aux seuls contre-ions dans le domaine le plus large des concentrations en électrolyte de la solution externe. Ce domaine est appelé « domaine d'exclusion de Donnan » ; généralement une membrane courante (capacité d'échange de l'ordre du 1 méq.g⁻¹) est idéalement perméable tant que les concentrations des solutions externes ne dépassent pas 0,1 mol.L⁻¹.

I.5.2. Une faible résistance électrique

Dans les cellules électrochimiques ou les modules de techniques séparatives, la résistance électrique totale est presque essentiellement due aux membranes. Ainsi, pour diminuer au maximum la dépense énergétique, la résistance électrique des membranes doit être la plus faible possible.

Cette résistance électrique dépend des caractéristiques de la membrane (capacité d'échange, taux de réticulation et structure (homogène ou hétérogène)) mais aussi de la concentration de et de la nature (valence et taille) des ions des solutions électrolytiques en contact avec la membrane.

I.5.3. Une bonne résistance mécanique

L'introduction des membranes dans des modules de géométrie filtre-pressé [39] nécessite une bonne tenue mécanique de celles-ci afin qu'elles puissent résister aux différences de pression sans se fissurer. D'autre part, une bonne stabilité dimensionnelle est requise lorsque les solutions externes voient leurs concentrations en électrolyte varier. Le problème se pose aussi

lors du montage et du démontage des cellules.

Pour améliorer la stabilité mécanique des membranes, celles-ci sont renforcées par des trames, généralement en nylon ou en PVC, ce qui permet d'augmenter leur résistance à l'éclatement.

I.5.4. Une bonne stabilité chimique

Suivant les applications, la membrane peut se trouver au contact de milieux agressifs tels que des acides, des bases ou des solutions oxydantes. Dans la mesure du possible, les fabricants ont mis sur le marché des membranes dont la composition du matériau leur a conféré une meilleure stabilité lors de leur utilisation dans des conditions opératoires limites (stable pour un grand domaine de pH). Par exemples les membranes type polyamide et les membranes type polysulfone et perfluorées sont connues par leur grande stabilité thermique et chimique.

I.5.5. Un faible coût

La majeure partie des investissements de maintenance des procédés membranaires est consacrée au remplacement des membranes qui est souvent onéreux à cause du coût d'achat des membranes auquel vient s'ajouter la perte de productivité suite à l'arrêt de l'installation. Pour ce fait, les industriels s'efforcent non seulement à réduire les coûts de fabrication mais aussi à améliorer la tenue, la durée de vie, les résistances mécanique et chimique,... de ces membranes. Toutefois, le choix réduit des polymères constituant les membranes limite souvent ces progrès.

I.5.6. Bilan

Les paramètres de composition du matériau échangeur d'ions peuvent avoir des effets antagonistes sur les propriétés requises. Par exemple, un taux élevé de réticulation entre les chaînes de polymères accroîtra la stabilité mécanique, mais d'un autre côté, augmentera la résistance électrique. Par ailleurs, si la densité des sites échangeurs d'ions augmente, la résistance électrique sera abaissée, mais la stabilité dimensionnelle sera moins bonne.

Ainsi, la prédiction du comportement d'une membrane dans un procédé devient difficile à partir de ses propriétés structurales, surtout que les méthodes de fabrication sont empiriques et souvent confidentielles. Il est donc nécessaire d'évaluer et d'étudier les différentes caractéristiques physiques et physico-chimiques, statiques et dynamiques, de ces membranes dans des conditions opératoires proches à celles de leur utilisation.

Par conséquent, l'élaboration des matériaux échangeurs d'ions formant des membranes résulte de compromis entre ses paramètres, comme le résume la figure 12.

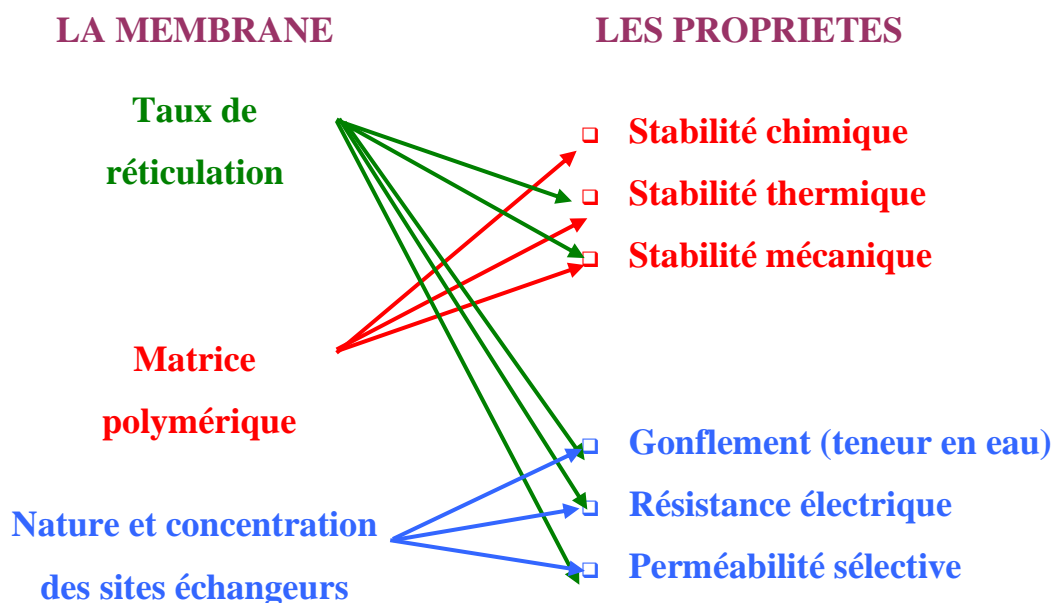


Figure 12 : Influence des paramètres de la membrane sur les propriétés requises.

Beaucoup de membranes disponibles aujourd'hui répondent plus au moins aux différents critères précédemment énumérés [40], mais avec une grande disparité de propriétés et de prix. Par exemple, si on compare les deux familles de membrane commercialisées sous les marques Nafion[®] (Du Pont de Nemours) et Neosepta[®] (Tokuyama Soda Co., Ltd.), on remarque qu'elles présentent toutes deux de bonnes performances mais elles se distinguent au niveau de la résistance mécanique et chimique (en faveur de la Nafion[®]) et du prix de revient (en faveur de la Neosepta[®]).

Les membranes échangeuses d'ions hétérogènes ont des coûts de production relativement faibles mais elles ont généralement une plus forte résistance électrique [8]. Ce type de membrane est surtout utilisé localement dans les pays producteurs (Russie, Chine,...).

II. LIMITES DES PROCÉDES ELECTROMEMBRANAIRES

Il existe plusieurs phénomènes qui contribuent à la limitation des procédés membranaires [41]. Pour bien comprendre ces limitations dans le cas de l'électrodialyse, il est indispensable de considérer les principaux phénomènes de transfert pouvant intervenir lors du traitement de solutions. En effet, la migration des espèces chargées résultant de l'application d'un champ électrique, s'accompagne d'un certain nombre d'autres phénomènes qui sont responsables de

ces limitations.

II.1. Rendement faradique

En électrodialyse, il est possible de déterminer la quantité théorique d'équivalents transportés du diluât vers le concentrât. Cette valeur est proportionnelle au nombre de cellules comprises dans l'empilement, à l'intensité du courant et au temps de traitement :

$$Q_{\text{eq}}^{\text{théorique}} = \frac{N \times I \times t}{F} \quad (\text{I. 7})$$

Où :

- $Q_{\text{eq}}^{\text{théorique}}$ est la quantité théorique d'équivalents transportés.
- N est le nombre de cellules.
- I est l'intensité traversant les cellules (A).
- t est le temps de traitement (s).
- F est la constante de Faraday ($96500 \text{ C.}\text{eq}^{-1}$).

Néanmoins, la quantité d'équivalents réellement transportés ($Q_{\text{eq}}^{\text{réel}}$) dans la pratique est inférieure à celle calculée à partir de l'équation (I.7), du fait de la sélectivité imparfaite des membranes et de l'existence de «courts-circuits» électriques au sein de l'empilement ainsi qu'à l'extérieur. On définit alors le rendement faradique (η_F) par le quotient :

$$\eta_F = \frac{Q_{\text{eq}}^{\text{réel}}}{Q_{\text{eq}}^{\text{théorique}}} \quad (\text{I. 8})$$

II.2. Polarisation de concentration

Dans un procédé de séparation, il y a accumulation progressive des espèces au voisinage de la membrane jusqu'à établissement d'un équilibre entre le flux transféré sous l'action du gradient électrique et le flux de diffusion en sens inverse sous l'action du gradient de concentration : c'est la polarisation de concentration qui est un phénomène très important rencontré dans tous les procédés de séparation par membranes [42].

Lors du transfert des ions à travers le sandwich solution d'électrolyte–MEI–solution d'électrolyte, et sous l'action d'un champ électrique, les contre-ions vont traverser les solutions d'électrolyte et la MEI (avec une vitesse dans la solution supérieure à celle dans la membrane). Cela se traduit par un appauvrissement de la solution d'électrolyte sur une épaisseur de quelques centaines de micromètres en amont de la membrane et une

concentration sur une même épaisseur en aval (figure 13) : c'est la polarisation primaire [43].

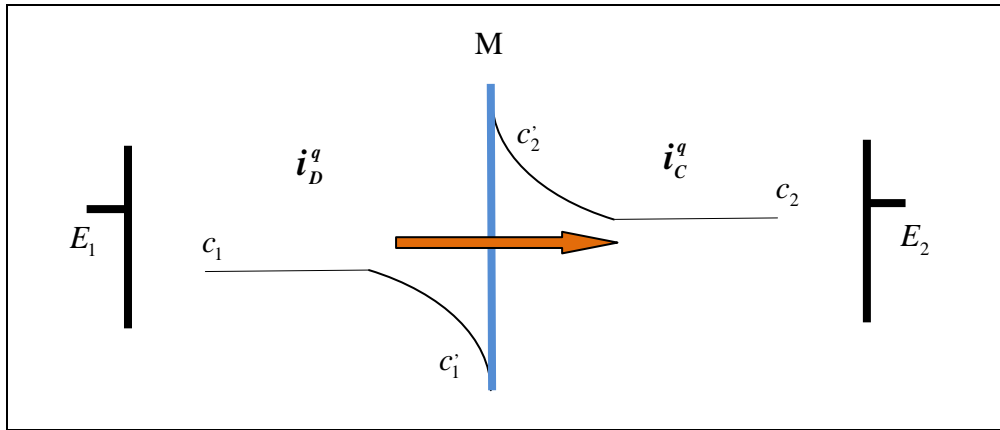


Figure 13 : Représentation schématique du phénomène de polarisation de la concentration lors d'une déminéralisation dans une cellule d'électrodialyse [44].

E_1 et E_2 sont des électrodes d'alimentation en courant. M est une membrane échangeuse d'ions perméable aux ions i avec une charge q , présents dans le diluât D, et dans le concentrât C, avec une concentration c_1 et c_2 respectivement.

Le profil de concentration de l'espèce i dans la couche stationnaire est représenté par c_1 et c_2 , aux interfaces membrane-diluât et membrane-concentrât respectivement.

Ces deux zones sont couramment appelées couches de Nernst ou couches de diffusion. La zone appauvrie est la cause de l'augmentation de la résistance totale du système.

Le courant limite est un paramètre indissociable des procédés électromembranaires et directement lié au phénomène de polarisation de concentration.

Ainsi, plus la densité du courant injecté à travers le système est importante, plus le gradient de concentration devient important. Cette augmentation n'est pas indéfinie car il existe une densité de courant pour laquelle la concentration à l'interface MEI-solution d'électrolyte devient très faible.

Cette densité est appelée courant limite de diffusion. Elle traduit la quantité maximale de courant que peut transporter les contre-ions à travers la membrane. Au-delà de cette valeur, le surplus de courant va contribuer exclusivement à la formation de phénomènes parasites comme la dissociation de l'eau.

Suite à l'arrêt de l'application du courant, on observe la disparition progressive de ces deux zones pour retrouver la même concentration de part et d'autre de la membrane : on dit qu'il y a relaxation.

II.3. Polarisation secondaire

Contrairement à la polarisation primaire, phénomène parfaitement réversible, on désigne par polarisation secondaire, toute polarisation difficilement réversible voir irréversible. Cette polarisation se traduit le plus souvent par la formation d'un dépôt insoluble à la surface des membranes, ce qui entraîne une dégradation de leurs performances.

En particulier, pour des densités de courant plus importantes que celles du courant limite, il apparaît une variation importante du pH à l'interface de la membrane ce qui peut faire précipiter les hydroxydes de cations métalliques ou trivalents, ou bien, l'augmentation de la concentration en aval des membranes peut conduire au dépassement du produit de solubilité de sels peu solubles et donc à leur précipitation.

Ces phénomènes entraînent donc la formation d'une couche qui constitue une deuxième membrane, la diminution du flux de perméat par augmentation de la résistance au transfert de masse et la baisse de la sélectivité membranaire.

On peut limiter cette polarisation de concentration en utilisant des promoteurs de turbulences, en l'occurrence les espaceurs, de forts débits de solutions (donc des vitesses de circulation élevées) et une température adaptée. De même, on peut réaliser des cycles d'inversion périodique de courant ou de rinçage par des produits appropriés pour éliminer la couche formée.

La polarisation primaire et secondaire entraînent l'apparition de différents phénomènes rassemblés sous le vocable général de "colmatage".

II.3.1. Définition et influence du colmatage sur les MEIs

Le colmatage peut être défini comme la conséquence des phénomènes résultant du passage de la matière à travers la membrane. Il s'agit d'une accumulation ou d'un dépôt réversible ou irréversible de matière solide indésirable, soit à la surface soit à l'intérieur de la membrane [45]. En général, cette accumulation modifie l'intégrité de la membrane et entraîne une baisse générale des performances du procédé (rendement faradique, qualité des produits, coût élevé suite au remplacement des MEIs...).

Dans la littérature anglophone, le colmatage est généralement défini sous le terme de « fouling », lequel renvoie à une définition assez large du phénomène. Il est néanmoins possible, en électrodialyse, de classer ce phénomène en trois types :

- « Fouling » pour le colmatage par des colloïdes ou des matières organiques, (biofilm).
- « Scaling » ou entartrage par la précipitation de minéraux.
- « Poisonning » pour l’empoisonnement des membranes par des agents tensioactifs (fixation de contre-ions volumineux ou multivalents) [46].

Le colmatage des membranes dans les procédés membranaires (colmatage en profondeur par obstruction des pores, phénomènes d’adsorption ou dépôt de matière par convection) est dû à l’interaction entre les propriétés de la surface de la membrane et des espèces colmatantes dans la solution. Cette interaction dépend en partie des propriétés électrochimiques des membranes et des colmatants, et en partie de leur hydrophobicité ainsi que d’autres propriétés physiques [47]. Par conséquent, l’étude de ces propriétés fournit des informations permettant de déterminer ce potentiel de colmatage de ces membranes. Par exemple, Lee et al. [48] ont caractérisé le colmatage des MEAs en termes de potentiel zêta, de résistance électrique, d’hydrophobicité et de la capacité d’échange.

La précipitation des espèces ioniques dépend de leur solubilité, et leur adsorption est liée aux interactions électrostatiques avec la membrane [49]. De façon générale, les membranes échangeuses d’anions sont colmatées par des espèces organiques chargées négativement, tandis que les membranes échangeuses de cations sont plutôt colmatées par des espèces inorganiques [49,50]. En général, les espèces colmatantes présentes dans les cours d’eau naturels sont chargées négativement et affectent les membranes échangeuses d’anions (MEA) contenant des groupements fonctionnels fixes de charge positive. C’est la raison pour laquelle plusieurs études ont été faites au sujet du colmatage des membranes échangeuses d’anions, puisqu’elles sont les plus susceptibles d’être affectées par le colmatage [45].

Lorsqu’un colmatage se forme, trois effets interviennent avec un phénomène de synergie :

- Le premier est l’augmentation de la résistance électrique [50-55] de la cellule, ce qui entraîne une chute de courant.
- Le deuxième est une perte de perméabilité, ce qui réduit le taux de passage des ions à travers la membrane.
- Finalement, le troisième effet est une altération de la membrane, soit de façon réversible ou irréversible [56]. Ce dernier effet est le facteur le plus important, car un colmatage irréversible rend la membrane inutilisable et nécessite l’arrêt de l’installation, le démontage de l’empilement membranaire et le remplacement des

membranes endommagées (voire de tout l'empilement).

La charge des espèces dans les solutions à traiter par ED est un facteur important. Le transport à travers les membranes des ions divalents, comme le calcium et le magnésium est moins rapide que celui des ions monovalents, comme le sodium et le potassium [57]. Une fois les ions monovalents épuisés, le potentiel électrique force la migration des ions polyvalents [58,59]. Les ions polyvalents ont un volume stérique plus grand que celui des ions monovalents [57], ils ont par conséquent une mobilité plus faible [59], ce qui se traduit par une augmentation de la résistance électrique. De plus, une précipitation peut avoir lieu si le sel atteint localement son niveau de sursaturation. Cet effet peut aussi être dû à une élévation du pH à l'interface solution-membrane causée par une polarisation de la concentration [60]. Le magnésium précipite sous forme d'hydroxyde à des conditions de pH supérieures à 10 et la précipitation de carbonate de calcium survient lorsque les conditions de pH dépassent 7,4 [61].

Dans le cas d'un colmatage réversible, un simple traitement acide pourrait résoudre le problème. Néanmoins, cette opération nécessite d'abord arrêt de l'électrodialyseur, ensuite le remplacement des effluents soumis à l'électrodialyse par des acides ou des bases qui devront ensuite être traités, et enfin d'effectuer un rinçage prolongé. Nettoyer les membranes s'avère non seulement coûteux et compliqué, mais également néfaste d'un point de vue environnemental. Pour l'ensemble de ces raisons de nombreuses recherches ont été menées afin de comprendre la formation du colmatage et pour proposer des solutions afin de le prévenir ou du moins d'en réduire la sévérité.

Ces recherches ont permis le développement des MEAs avec une faible tendance à se colmater et avec une permselectivité élevée. Toutefois, les applications sont souvent limitées au dessalement des eaux saumâtres, où la teneur en protéine est pratiquement nulle [56;62-64]. Cependant, ce progrès n'a pas été aussi fructueux pour les membranes cationiques, dont le colmatage a commencé à attirer l'attention depuis le développement de nouvelles applications pour l'industrie agroalimentaire incluant la production des isolats de protéine de lait, de lactosérum et de soja [65-68] et de traitement des vins.

II.4. Défaut dû à l'usure de la membrane : le vieillissement

Ce phénomène est bien observé pour les procédés chlore-soude. Généralement, après 1000 à 2000 heures d'utilisation, la membrane commence à perdre sa propriété d'échange et/ou sa résistance mécanique devient de plus en plus médiocre [69]. Récemment, le phénomène de

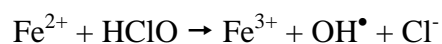
vieillissement a fait l'objet d'enquêtes intéressantes qui impliquent différents types de membranes et techniques expérimentales [70-75].

Il a aussi été constaté une dégradation des membranes avec le temps d'utilisation, communément appelé « vieillissement des membranes ».

En outre, le colmatage des MEIs peut être aussi considéré comme un processus de vieillissement de ces membranes. Il peut venir de l'empoisonnement des membranes échangeuses de cations en présence des métaux lourds [76,77] ou de la présence de certains acides organiques dans le cas de membranes échangeuses d'anions [78].

Selon une étude réalisée sur des membranes utilisées en électrodialyse et d'autres en nanofiltration [70], le vieillissement physique des polymères résulte du fait que les zones amorphes des polymères semi-cristallin et des polymères amorphes soient vitrifiées dans une période de temps finie sous un gradient thermique relativement grand (cas de l'électrodialyse). Dans les usines de production d'eau qui utilisent des procédés membranaires, le contact avec des produits chimiques comme le chlore ou l'hypochlorite de sodium joue un rôle important dans le vieillissement des membranes. Causserand et coll. [75] ont étudié l'effet des solutions d'hypochlorite, utilisées pour le nettoyage, sur les propriétés d'une membrane d'ultrafiltration polysulfonique. Ils ont mis en évidence un mécanisme d'oxydation qui implique l'effet catalytique des ions métalliques dissous et l'effet inhibiteur de l'antioxydant, lorsque ces derniers sont présents dans les solutions.

Gaudichet et Thominet [69], qui ont utilisé la même membrane et les mêmes procédures de vieillissement accéléré que Causserand et coll., ont confirmé que la scission des chaînes de polysulfone affecte les membranes exposées à une solution d'hypochlorite. Ces auteurs ont identifié les endroits les plus probables de la scission par des études en spectrophotométrie IR à transformée de Fourier et en RMN du proton. Ils ont suggéré que l'attaque des ponts d'isopropylidène ① et du sulfone ② peut résulter d'une réaction, pas encore parfaitement élucidée, avec le radical primaire OH^\bullet (figure 14) produit selon ces deux réactions :



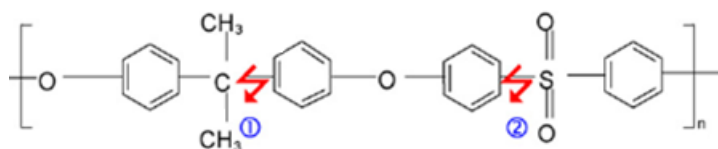


Figure 14 : Localisation de fusion des chaînes de polysulfone [69].

Choi et coll. [79] ont trouvé que sous l'action d'un fort champ électrique, les groupes ammonium quaternaire sur la surface d'une MEA sont transformés en groupes tertiaires, ce qui conduit à une augmentation du taux de dissociation de l'eau.

Plus récemment, Collette et coll. [80] ont détaillé l'effet du vieillissement hygrothermique de la membrane de Nafion[®] 112. Pour un échantillon exposé à 80 °C dans un four (0 % d'humidité relative) ou dans une chambre climatique (80 % d'humidité relative), ils ont montré la formation des anhydrides sulfoniques et la création de liaisons transversales entre deux chaînes latérales qui conduisent à une diminution de l'hydrophilie du polymère et de la conductivité des protons.

En 2009, Dammak et coll. [81] se sont intéressés à l'analyse des paramètres caractéristiques des membranes échangeuses d'ions utilisées pour un procédé d'électrodialyse afin de déterminer ceux qui évolueront le plus rapidement avec le vieillissement. Deux membranes échangeuses d'ions, une anionique homogène (MX) et une autre cationique hétérogène (MK-40), ont été soumises à un vieillissement artificiel contrôlé afin d'examiner l'évolution de certains paramètres caractéristiques de ces membranes. Selon des études cinétiques, fondées sur des mesures de l'épaisseur, de la teneur en eau, de la capacité d'échange et de la conductivité, l'action des agents oxydants, tels que l'acide péraétique et l'Oxonia Actif[®] (ECOLAB), se limite surtout à la scission de certaines chaînes polymères des membranes et n'affecte pas significativement leurs groupes fonctionnels. Il en résulte une augmentation de la pénétration de la solution dans la membrane ce qui entraîne une augmentation de la conductivité de la membrane en solution relativement concentrée. L'effet de l'Oxonia Actif[®] sur la structure de la membrane est supérieur à celui de l'acide peracétique, et les deux agents oxydants ont un effet plus important sur la membrane MK-40 que sur la MX. Le colmatage et l'empoisonnement de la membrane MK-40 par les cations multivalents présents en très faibles concentrations dans les solutions traitées ne peuvent être exclus. Le comportement des membranes artificiellement vieilles dans des conditions oxydantes et plus précisément la modification de la structure de la chaîne polymère, a été corroboré par FTIR, microscopie (MEB) ainsi que des analyses voltampérométriques et chronopotentiométriques.

Il n'existe pas actuellement de protocole standard d'étude de ce phénomène. En se basant sur ce qui existe dans d'autres domaines comme la corrosion, il est possible d'envisager deux voies d'étude : vieillissement naturel ou accéléré.

- *Le vieillissement naturel* est une technique assez longue car il faut faire fonctionner l'échantillon de membrane dans les conditions d'utilisation habituelles. Il se trouve que dans l'industrie, pour étudier le vieillissement on ne dispose pas du temps pour faire tout le cycle de vie de la membrane. Tout au plus essaye-t-on de faire une « autopsie » de la membrane en cas de problème pour essayer d'en tirer les indices sur les causes de la dégradation (précipité, colmatage,...). La démarche scientifique la plus plausible dans ce cas est de collaborer avec un industriel intéressé par cette thématique afin de prélever les membranes d'une cellule à des intervalles de temps régulier et surtout d'avoir un historique détaillé des conditions de fonctionnement du pilote (temps, intensité, concentration, nature des produits traités, nature et fréquence du nettoyage,...).
- *Le vieillissement accéléré et contrôlé* qui est souvent de nature chimique ou thermique dans le cas des MEIs. Il consiste à faire séjourner un échantillon de membrane dans une solution de base, d'acide ou d'oxydant d'assez forte concentration, et à des temps variables, avec la possibilité de jouer sur le facteur température. Dans tous les cas, l'inconvénient majeur de ce type d'études est de pouvoir faire une corrélation avec le vieillissement naturel. Par exemple, en cosmétique, il a été démontré que la stabilité d'une émulsion placée 3 semaines à 45 °C est équivalente à celle laissée 3 ans à température ambiante. Arrive-t-on un jour à proposer un protocole équivalent pour les MEIs en ED ?

Il est donc évident que pour faire avancer ce nouvel axe de recherche sur le vieillissement des MEIs, on doit procéder par étape.

Dans un premier temps, il faudra donc approfondir les connaissances sur les phénomènes de dégradation connus. Ensuite, il faudra trouver les méthodes permettant une simulation fidèle du vieillissement de ces membranes. Enfin, il faut établir une corrélation entre le vieillissement naturel et le vieillissement accéléré.

Conclusion

Si l'électrodialyse est un procédé propre permettant de développer des produits dans de nombreux secteurs (produits pharmaceutiques ou de l'agroalimentaire), les applications sont encore limitées par des problèmes de vieillissement des membranes utilisées.

Le succès des procédés à membranes dépend en grande partie de leurs performances et de leur durée de vie. C'est pour cela qu'on a choisi d'étudier dans ce travail, le vieillissement des membranes. Cela consistera à la comparaison de différentes caractéristiques statiques, dynamiques et structurales d'échantillons neufs et vieillis utilisés pendant deux ans dans un procédé d'électrodialyse appliqué pour l'industrie agroalimentaire.

Références bibliographiques

- [1] Lewatit. Dr Ch. Oehme, Les échangeurs d'ions dans le recyclage des eaux de rinçage de galvanoplastie, Ed. Oberfläche-Surface, 6, 18 (1971).
- [2] Y. Mizutani, Structure of ion-exchange membranes, *J. Membr. Sci.*, 49, 121 (1990).
- [3] J.P. Brun, Procédés de séparation par membranes: Transport, techniques membranaires, Masson (Ed.), 169-183 (1989).
- [4] Y. Xue, N. Wang, C. Huang, Y. Cheng, T. Xu, Catalytic water dissociation at the intermediate layer of a bipolar membrane: The role of carboxylated Boltorn[®] H₃O, *J. Membr. Sci.*, 344, 129-135 (2009).
- [5] S. D Li, C. C. Wang, C. Y. Chen, Water electrolysis for H₂ production using a novel bipolar membrane in low salt concentration, *J. Membr. Sci.*, 330, 334-340 (2009).
- [6] M. Kumar, V. K. Shahi, Heterogeneous-homogeneous composite bipolar membrane for the conversion of salt of homologous carboxylates into their corresponding acids and bases, *J. Membr. Sci.*, 349, 130-137 (2010).
- [7] H. Strathmann, Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications, *Desalination*, 264, 268-288 (2010).
- [8] T.W. Xu, Ion-exchange membranes: state of their development and perspective, *J. Membr. Sci.*, 263, 1-29 (2005).
- [9] R.D. Noble, S.A. Stern, Membrane separations technology: principles and applications, Elsevier Science B.V. (1995).
- [10] E.A. Murphy, F.J. Paton, J. Ansell, Apparatus for the electrical treatment of colloidal dispersion, US Patent 2, 331-494 (1943).
- [11] W.A. McRae, S.S. Alexander, Sulfonating reagent and its use in preparing cation-exchange membranes, US patent 2, 962, 454 (1960).
- [12] T. Sata, K. Kuzumoto, Y. Mizutani, Modification of anion-exchange membranes with polystyrene sulfonic acid, *Polym. J.*, 8, 225 (1976).
- [13] T. Sata, Modification of properties of ion-exchange membranes. IV. Change of transport properties of ion exchange membranes by various polyelectrolytes, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 16, 1063 (1978).
- [14] T. Sata, Studies on ion-exchange membranes with permselectivity for specific ions in electrodialysis, *J. Membr. Sci.*, 93, 117 (1994).
- [15] F.G. Donnan, The theory of membrane equilibrium in presence of a non-dialyzable electrolyte, *Z. Electrochem.* 17, 572 (1911).
- [16] C. Chakravarti, Electrolytic separation of ions of different valency by ion-exchange membranes, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, 85, 127-129 (1981).
- [17] HJ. Furrer, Bern ; D. Kiss, Liestal ; P. Francioli, Lausanne, Hémodialyse et infections nosocomiales (1ère partie), *Swiss-NOSO*, 3/2 (1996).
- [18] M. J. Lysaght, P. C. Farrell, Membrane phenomena and mass transfer kinetics in peritoneal dialysis. *J. Membr. Sci.*, 44 5-33 (1989).
- [19] A. Dieye, C. Larchet, B. Auclair, C. Mar-Diop, Elimination des fluorures par la dialyse ionique croisée. *Eur. Polym. J.*, 34, 67-75 (1998).
- [20] G. Wiśniewska, T. Winnicki, Removal of nitrate ions acidic wastewater by donnan dialysis involving tabular exchange membranes, *Desalination*, 56, 161 (1985).
- [21] P. Sridhar, G. Subramaniam, Recovery of acid from cation exchange resin regeneration waste by diffusion dialysis, *J. Membr. Sci.*, 45, 273 (1989).
- [22] J. E. DiNunzio, R. L. Wilson, F. P. Gatchell, Preconcentration of some transition and rare-earth elements by Donnan dialysis. *Talanta*, 30, 1, 57 (1983).
- [23] J. E. Dinunzio, M. Jubara, Donnan dialysis preconcentration for ion chromatography, *Anal. Chem.*, 55, 1013 (1983).
- [24] D. Gardais, Environnement et électricité-les procédés électriques de traitement des rejets industriels, Collection Electra DOPEE 85, 701 (1990).
- [25] R. Audinos, S. Paci, Water transport during the concentration of waste zinc sulfate solutions by electrodialysis, *Desalination*, 67, 523 (1987).
- [26] M. Turek, A. Noworyta, A. Trusek, Using Membranes to Assist in Cleaner Processes. Holownia, Eds., Wroclaw, Poland, 259-263 (2001).
- [27] M. Turek, Seawater desalination and salt production in a hybrid membrane-thermal process, *Desalination*, 153, 173-177 (2002).
- [28] F. Smaghe, Recovery of calcium tartrate and calcium malate in effluent from grape sugar production by electrodialysis, *Bioresource tech.*, 39, 185-189 (1992).

-
- [29] R. Audinos, L. Lurton, M. Moutounet, Intérêt de l'électrodialyse pour élaborer des produits sucrants d'origine viticole, *Sci. aliments*, 5, 619-637 (1985).
 - [30] J. Houssiau, R. Pieck, On the use of electrodialysis in the sugar industry, *La sucrerie belge*, 95, 143-155 (1976).
 - [31] P. Pierrard, Récents progrès en électrodialyse, *Industrie alimentaire et agricole*, 569-581 (1976).
 - [32] P. Pierrard, A. Bonnin, Contribution de l'électrodialyse à la diminution des pollutions : traitement des lactosérums de fromagerie, *RGE*, 84(5), 341-345 (1975).
 - [33] G. Tishchenko, Limiting factors in electrodialysis of whey, *Membr. Technol.*, 210-212 (1991).
 - [34] Hiraoka, Yasunobu, Demineralisation of cheese whey by electrodialysis using ion-exchange membranes, *Snow Brand RD Rep.*, 101, 41-91 (1994).
 - [35] J. Raghava Rao, Electrodialysis in the recovery and reuse of chromium from industrial effluents, *J. Membr Sci*, 46, 215-224 (1989).
 - [36] D.E. Akretche, H. Kerdjoudj, C. Gavach, Influence de la membrane échangeuse d'anions et du rapport des concentrations sur l'électrodialyse de solutions cyanurées, *Gruttee Proceedings*, Poitiers, 59, 1-10 (1994).
 - [37] K.L. Gering, J.F. Scamehorn, Use of electrodialysis to remove heavy metals from water. *Separation Sci Tech*, 23, 2231-2267 (1988).
 - [38] F. Helfferich, *Ion-Exchange*, McGraw-Hill, London, 1962.
 - [39] R. G. Gutaman, *Membrane filtration*, Adam HILGER, New York, (1987).
 - [40] T. Sata. Recent trends in ion-exchange research. *Pure Appl. Chem.* 58, 1613-1626 (1986).
 - [41] J.J. Krol, Monopolar and bipolar ion-exchange membranes: mass transport limitations, *THESE*, 1997, Université de Twente: Netherlands.
 - [42] Rubinstein, Theory of concentration polarization effects in electrodialysis on counter-ion selectivity of ion-exchange membranes with differing counter-ion distribution coefficients. *J. Chem Soc, Faraday Transactions*, 86, 1857-1861 (1990).
 - [43] J.J. Krol, M. Wessling, H. Strathmann, Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current-voltage curves and water dissociation, *J. Memb. Sci.*, 162, 145 (1999).
 - [44] B.A. Cooke, Concentration polarization in electrodialysis, The electrometric measurement of interfacial concentration. *Electrochimica Acta*, 3, 307-317 (1961).
 - [45] Z. Korngold, F. Körösy, R. Rahav, M.F. Taboch. Fouling of anion selective membranes in electrodialysis. *Desalination*, 8, 195-220 (1970).
 - [46] C. Gavach, Electrodialyse. In G. Daufin, F. René, P. Aimar (Eds.). *Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire*. France: Lavoisier Tec and Doc. 86-96 (1998).
 - [47] J.J. Schoeman, M.A. Thompson, Electrodialysis, in: J. Mallevialle, P.E. Odendaal, M. R. Wiesner (Eds.), *Water Treatment Membrane Processes*, McGraw-Hill, New York, 1996.
 - [48] H.-J. Lee, J.-H. Choi, J. Cho, S.-H. Moon, Characterization of anion exchange membranes fouled with humate during electrodialysis, *J. Membr. Sci.*, 203, 115 (2002).
 - [49] V. Lindstrand, A.-S. Jönsson, G. Sundström, Organic fouling of electrodialysis membranes with and without applied voltage, *Desalination*, 130, 73 (2000).
 - [50] V. Lindstrand, G. Sundström, A. Jönsson, Fouling of electrodialysis membranes by organic substances. *Desalination*, 128, 91 (2000).
 - [51] J.-S. Park, H.-J. Lee, S.-H. Moon, Determination of an optimum frequency of square wave power for fouling mitigation in desalting electrodialysis in the presence of humate, *Sep. Purif. Technol.*, 30, 101 (2003).
 - [52] G. Jonsson, C.E. Boesen, in: G. Belfort (Ed.), *Synthetic Membrane Process Fundamentals and Water Applications*, Academic Press, Orlando, 102 (1984).
 - [53] H.-J. Lee, S.-H. Moon, S.P. Tsai, Effects of pulsed electric fields on membrane fouling in electrodialysis of NaCl solution containing humate, *Sep. Purif. Technol.*, 27, 89 (2002).
 - [54] A.D. Marshall, P.A. Munro, G. Tragardh, The effect of protein fouling in microfiltration and ultrafiltration on permeate flux, protein retention and selectivity: A literature review, *Desalination*, 91, 65 (1993).
 - [55] H.-J. Lee, Studies on fouling of anion exchange membranes and fouling mitigation in electrodialysis. Ph.D. dissertation, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), Republic of Korea (2002).
 - [56] L. Bazinet, D. Montpetit, D. Ippersiel, J. Amiot, F. Lamarche, Identification of skim milk electroacidification fouling: A microscopic approach, *J. Colloid Interface Sci.*, 237, 62-69 (2001).
 - [57] N. Kabay, M. Demircioglu, E. Ersoz, I. Kurucaovali, Removal of calcium and magnesium hardness by electrodialysis, *Desalination*, 149, 343-349 (2002).
 - [58] L.J. Andrés, F.A. Riera, R. Alvarez. Skimmed milk demineralization by electrodialysis: conventional versus selective membranes, *J. Food Engineering*, 26, 57-66 (1995).
 - [59] A. Pérez, L.J. Andrés, R. Álvarez, J. Coca, C.G.Jr. Hill, Electrodialysis of whey permeates and retentates

- obtained by ultrafiltration, *J. Food Process Engineering*, 17, 177-190 (1994).
- [60] C. Gomella, L'expérience française acquise dans le domaine de l'exploitation d'appareils d'électrodialyse, *Desalination*, 2, 283-286 (1967).
 - [61] V.A. Shaposhnik, N.N. Zubets, I.P. Strygina, M.E. Bill, High demineralization of drinking water by electrodialysis without scaling on the membranes, *Desalination*, 145, 329-332 (2002).
 - [62] J.-S. Park, H.-J. Lee, S.-J. Choi, K.E. Geckeler, J. Cho, S.-H. Moo, Fouling mitigation of anion exchange membrane by zeta potential control, *J. Colloid Interface Sci.*, 259, 293 (2003).
 - [63] H.-J. Lee, D.H. Kim, J. Cho, S.-H. Moon, Characterization of anion exchange membranes with natural organic matter (NOM) during electrodialysis, *Desalination*, 151, 43-52 (2003).
 - [64] D.H. Kim, S.-H. Moon, J. Cho, Investigation of the adsorption and transport of natural organic matter (NOM) in ion-exchange membranes, *Desalination*, 151, 11-20 (2002).
 - [65] L. Bazinet, F. Lamarche, R. Labrecque, R. Toupin, M. Boulet, D. Ippersiel, Electro-acidification of soybean proteins for the production of isolate, *Food Technology*, 51, 52 (1997).
 - [66] L. Bazinet, F. Lamarche, D. Ippersiel, Bipolar-membrane electrodialysis: applications of electrodialysis in the food industry. *Trends in Food Sci. Technol.*, 9, 107-113 (1998).
 - [67] L. Bazinet, F. Lamarche, D. Ippersiel, L'électroacidification avec membranes bipolaires: une électrotechnologie environnementale pour la production d'isolats de protéines de soya, *Industries Alimentaires et Agricoles*, 1-7 (1998).
 - [68] L. Bazinet, F. Lamarche, D. Ippersiel, J. Amiot, Bipolar membrane electroacidification to produce bovine milk casein isolate, *J. Agricultural and Food Chem.*, 47, 5291-5296 (1999).
 - [69] E. Gaudichet-Maurin, F. ThomINETte, Ageing of polysulfone ultrafiltration membranes in contact with bleach solutions, *J. Membr. Sci.*, 282, 198-204 (2006).
 - [70] A. Diasse-Sarr, H. Essis-Tome, C.K. Diawara, F. Quemeneur, L. Firdaous, C. Innocent, A. Elana, K. Kecili, M. Pontie, New electrokinetics tools for studying ageing of ED and NF membrane processes in contact with highly salted solutions from seawater, *Desalination*, 167 (2004) 393-396.
 - [71] M. Pontié. Effect of aging on UF membranes by a streaming potential (SP) method. *J. Membr. Sci.* 154, 213-220 (1999).
 - [72] M. Pontie, L. Durand-Bourlier, D. Lemordant, J.M. Laine, Control fouling and cleaning procedures of UF membranes by a streaming potential method, *Sep. Purif. Technol.*, 14, 1-11 (1998).
 - [73] J. Ramkumar, T. Mukherjee, Effect of aging on the water sorption and ion exchange studies on Nafion and Dowex resins: transition metal ions-proton exchange systems, *Sep. Purif. Technol.*, 54, 61-70 (2007).
 - [74] M.A.S. Rodrigues, R.F. Dalla Costa, A.M. Bernardes, J. Zoppas Ferreira, Influence of ligand exchange on the treatment of trivalent chromium solutions by electrodialysis, *Electrochim. Acta*, 47, 753-758 (2001).
 - [75] C. Causserand, S. Rouaix, J.-P. Lafaille, P. Aimar, Ageing of polysulfone membranes in contact with bleach solution: role of radical oxidation and of some dissolved metal ions, *Chem. Eng. Process.*, 47, 48-56 (2008).
 - [76] E. Korngold, E. De Korosy, F. Rahav, M.F. Taboch, Fouling of anion selective membranes in electrodialysis, *Desalination*, 8, 198-222 (1970).
 - [77] K. Urano, T. Ase, Y. Naito, Recovery of acid from wastewater by electrodialysis, *Desalination*, 51, 213-226 (1984).
 - [78] K.-E. Bouhidel, M. Rumeau, Ion-exchange membrane fouling by boric acid in the electrodialysis of nickel electroplating rinsing waters: generalization of our results, *Desalination*, 167, 301-310 (2004).
 - [79] J.-H. Choi, S.-H. Moon, Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric fields and its effects on membrane properties, *J. Colloid Interf. Sci.*, 265, 93-100 (2003).
 - [80] F.M. Collette, C. Lorentz, G. Gebel, F. ThomINETte, Hygrothermal aging of Nafion[®], *J. Membr. Sci.*, 330, 21-29 (2009).
 - [81] L. Dammak, C. Larchet, D. Grande, Ageing of ion-exchange membranes in oxidant solutions, *Sep. Purif. Technol.*, 69, 43 (2009).

**CHAPITRE II : LES GRANDEURS DE LA
CARACTERISATION STATIQUE, DYNAMIQUE ET
STRUCTURALE DES MEMBRANES ECHANGEUSES
D'IONS**

Introduction

L'utilisation d'une MEI en vue d'une application précise nécessite la connaissance d'un très grand nombre de caractéristiques qui dépendent du matériau, de la solution qui est à son contact et éventuellement, dans un cas de transfert de matière, des forces motrices auxquelles sont soumises les espèces mobiles.

Nous pouvons classer ces grandeurs de caractérisation en trois types : statiques, dynamiques et structurelles. Nous ne définirons ici que les principales grandeurs caractéristiques nécessaires à l'étude projetée. A chaque fois nous donnerons la définition de cette caractéristique et le dispositif mis au point ou l'appareil utilisé. Une évaluation des incertitudes de mesures est faite quand c'est possible. Les résultats et leurs interprétations seront présentés dans le troisième et dernier chapitre.

I. TRAITEMENT DES MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS

I.1. Les membranes échangeuses d'ions utilisées

Notre étude expérimentale a porté sur quatre paires de membranes échangeuses d'ions, toutes fournies par l'entreprise Eurodia Industrie SA. Chacune de ces paires est formée d'un échantillon de MEI neuve et de la même membrane utilisée pendant deux ans dans un électrodialyseur pour l'industrie agroalimentaire. Deux types de membranes ont été testés : deux paires de membranes échangeuses de cations (MEC) et deux paires de membranes échangeuses d'anions (MEA). Pour des raisons de confidentialité exigées par l'entreprise Eurodia Industrie S.A. elles seront dénommées respectivement MEC1, MEC2, MEA1 et MEA2. Les MEC1 et MEA1 proviennent d'un même électrodialyseur et les deux autres appartiennent à un second électrodialyseur. Les conditions de fonctionnement sont presque identiques, et particulièrement la solution traitée.

Ces membranes utilisées sont de type Neosepta[®]. Elles sont à base de polystyrène, réticulé au divinylbenzène (DVB), et de PVC [1]. Une trame en polyéthylène est utilisée pour augmenter la résistance mécanique de ces membranes [2]. Les MECs portent des sites fonctionnels sulfoniques et les MEAs portent des sites ammonium quaternaires.

I.2. Conditionnement et stockage des MEIs

Les matériaux membranaires neufs peuvent présenter des variations structurelles ou des pollutions associées à leurs procédés de fabrication. Il est donc nécessaire de prévoir un

traitement permettant d'amener la membrane dans un état de référence reproductible et qui permet d'éliminer les impuretés résiduelles provenant éventuellement de la fabrication ou de la conservation et de stabiliser les propriétés physico-chimiques des différents échantillons utilisés. Il existe différents types de conditionnement [3-5] mais nous adapterons que celui conforme à la norme française NF X 45-200 [6].

Pour les membranes usagées, nous avons procédé également à la même étape de conditionnement avant de les stocker. L'objectif étant d'éviter la prolifération de bactéries dans le matériau. Nous travaillons sur un même lot de membrane (que ce soit neuve ou usagée) afin d'éviter une éventuelle dispersion des résultats due aux variations, parfois importantes, des caractéristiques physico-chimiques de la membrane entre différents lots ou en passant d'un endroit à un autre sur une même feuille.

Pour commencer le traitement, les membranes échangeuses de cations et d'anions ont été découpées à l'aide d'un emporte-pièce de 34 mm ce qui fera à peu près une surface de 10 cm² par échantillon. Ensuite les membranes suivent un cycle de stabilisation selon la norme française NF X 45-200.

I.2.1. Traitement des MECs neuves

Le traitement suivi pour les deux membranes échangeuses de cations neuves est décrit ci-dessous :

- Equilibrage dans l'acide chlorhydrique : les échantillons de membranes sont équilibrés pendant 1 h dans une solution de HCl à 0,1 M, à raison de 100 mL environ pour 10 cm² de membrane. L'ensemble des sites fonctionnels est alors neutralisé par les ions H⁺.
- Rinçage rapide à l'eau : les échantillons sont immergés dans de l'eau ultra pure à raison de 250 mL environ pour 10 cm² de membrane et essuyés légèrement sur les deux faces avec du papier filtre.
- Equilibrage dans la soude : à la suite du lavage, les membranes sont équilibrés dans une solution de NaOH à 0,1 M pendant 1 h, à raison de 100 mL environ pour 10 cm² de membrane afin qu'elle soit sous forme Na⁺.
- Rinçage rapide au chlorure de sodium : il s'agit d'immerger la membrane dans une solution de NaCl à 0,1 M à raison de 250 mL environ pour 10 cm² de membrane afin

d'éliminer l'excès de soude.

Ce cycle de conditionnement est répété deux fois de suite. Ensuite, et afin de préparer les échantillons de membranes pour les mesures, ces derniers sont conservés dans des flacons de polyéthylène dans une solution de chlorure de sodium à 0,1 M à raison de 100 mL environ pour 10 cm² de membrane.

I.2.2. Traitement des MEAs neuves

Pour les membranes échangeuses d'anions neuves, le traitement de conditionnement suivi est comme suit :

- Equilibrage dans l'acide nitrique : les échantillons de membranes sont équilibrés pendant 1 h dans une solution de HNO₃ à 0,1 M, à raison de 100 mL environ pour 10 cm² de membrane. L'ensemble des sites fonctionnels est alors neutralisé par les ions NO₃⁺.
- Rinçage rapide à l'eau : les échantillons sont immergés dans de l'eau ultra pure à raison de 250 mL environ pour 10 cm² de membrane et essuyés légèrement sur les deux faces avec du papier filtre.
- Equilibrage dans l'acide chlorhydrique : à la suite du lavage, les membranes sont équilibrées dans une solution de HCl à 0,1 M pendant 1h, à raison de 100 mL environ pour 10 cm² de membrane.
- Rinçage rapide au chlorure de sodium : il s'agit d'immerger la membrane dans une solution de NaCl à 0,1 M à raison de 250 mL environ pour 10 cm² de membrane afin d'éliminer l'excès d'acide.

Ce cycle de conditionnement est répété deux fois de suite. Ensuite, et afin de préparer les échantillons de membranes pour les mesures, ces derniers sont conservés dans une solution d'acide chlorhydrique HCl à 0,1 M à raison de 100 mL environ pour 10 cm² de membrane.

I.2.3. Cas des MEIs usagées

Pour les membranes échangeuses d'ions usagées nous avons adopté les mêmes démarches précédemment décrites tout en commençant par une phase de rinçage abondante (6×2 heures sous agitation) et en multipliant par 2 tous les temps d'équilibrage et de rinçage mentionnés dans les paragraphes I.2.1 et I.2.2.

A la suite de ces deux cycles non agressifs, les échantillons membranaires ont subi un brassage externe et interne suffisants pour éliminer les impuretés éventuelles pouvant être source de prolifération de bactéries et stabiliser leurs propriétés physico-chimique.

II. CARACTÉRISATION STATIQUE DES MEIs NEUVES ET USAGÉES

Une première série de techniques de caractérisation a pour objet d'obtenir des informations relatives au matériau membranaire. Les paramètres obtenus dépendent plus ou moins de la composition des milieux dans lesquels cette membrane est immergée.

Tous les tests de caractérisation statiques des membranes neuves et usagées sont refaits dix fois de suite afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats.

II.1. Taux de gonflement

II.1.1. Définition et principe

Lorsqu'un échangeur d'ions est en contact avec une phase aqueuse, le solvant peut y pénétrer et provoquer son gonflement. Ce phénomène se traduit par des variations de masse, d'épaisseur, de surface et de densité de l'échantillon membranaire, et il s'explique par la tendance des ions fixes et mobiles à se solvater [7]. Ce gonflement est d'autant plus important [8] que :

- Le taux de pontage est faible. En effet le solvant pénètre plus facilement dans l'échangeur quand son réseau macromoléculaire est moins serré.
- La capacité d'échange est élevée. La pénétration du solvant dans l'échangeur est en grande partie due à la solvation des groupes fonctionnels de l'échangeur. Le gonflement est donc fonction du nombre de sites fonctionnels présents.
- La solvation de l'ion compensateur est importante. Il a été constaté [9] l'existence d'une augmentation du gonflement avec le pouvoir de solvation du contre-ion : $\text{Li}^+ > \text{H}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$.
- La charge du contre-ion est faible.
- La concentration de la solution d'équilibrage est faible. Pour un échangeur en équilibre avec une solution d'électrolyte, la concentration des ions compensateurs est en général, beaucoup plus grande dans la phase constituée par l'échangeur gonflé de

solvant que dans la solution. Comme les contre-ions ne peuvent pas quitter le réseau macromoléculaire dont ils assurent l'électroneutralité, c'est le solvant qui va diffuser de la solution vers l'échangeur et provoquer un gonflement de ce dernier. Cet effet est d'autant plus important que la concentration de la solution est faible.

- Les interactions entre les contre-ions et les sites fixes sont plus faibles.

II.1.2. Méthode de détermination expérimentale

Selon la norme française NF X 45-200 [6], le milieu de référence doit être une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 0,1 mol.L⁻¹ pour les échangeurs d'anions et une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 0,1 mol.L⁻¹ pour les échangeurs de cations.

Le taux de gonflement t_g (ou la teneur en eau t_e), d'un échangeur d'ions est défini par le pourcentage :

$$t_g = t_e = \frac{\text{masse d'eau absorbée par l'échantillon}}{\text{masse totale de l'échantillon}} \times 100 = 100 \times \frac{m_H - m_S}{m_H} \quad (\text{II. 1})$$

où m_H est la masse humide de l'échantillon de membrane et m_S sa masse à sec.

Ainsi, la détermination de la teneur en eau s'effectue à partir de deux pesées : une avec l'échantillon imprégné de solution (m_H) et une autre de ce même échantillon déshydraté (m_S). Les masses sont connues à 1 mg près sur des valeurs voisines des 500 mg, ce qui fait une très faible incertitude sur les valeurs de t_g . Toutefois, des erreurs de répétabilité voisines de 5% ont été notées à cause de la qualité d'essuyage manuel (pression, temps, ...).

II.2. Épaisseur membranaire

II.2.1. Définition et principe

L'épaisseur d'une membrane échangeuse d'ions nous donne une idée sur sa résistance mécanique et surtout sur sa résistance électrique. Cette dernière grandeurs est en général d'autant plus importante que la membrane est épaisse, ce qui n'est pas forcément un atout pour l'utilisation de la membrane dans des procédés de séparation (échauffement, réduction de la mobilité des espèces : diminution des rendements). La variation de l'épaisseur de la membrane en fonction de la nature de l'électrolyte et de sa concentration permet d'avoir une idée sur le degré de pontage de l'échantillon. Généralement, plus la membrane est pontée,

plus son épaisseur est indépendante des conditions opératoires externes.

II.2.2. Détermination expérimentale

La mesure de l'épaisseur membranaire peut être réalisée à l'aide d'un comparateur de haute résolution sur un échantillon de matériau sec ou équilibré dans une solution d'électrolyte de nature et de concentration bien définies.

Avant de déterminer l'épaisseur, la membrane est essuyée des deux faces avec du papier filtre. La mesure est réalisée à l'aide d'un comparateur de marque *Käfer*, de résolution 1 μm .

Compte tenu de l'imprécision liée à l'essuyage qui n'est pas forcément reproductible, les opérations de détermination de la masse humide m_H et de l'épaisseur membranaire ont été répétées dix fois. Entre chaque série de mesures les échantillons sont replacés dans la solution de stabilisation à 25,0 °C pendant 1 heure au minimum pour rétablir l'état d'équilibre qui aurait pu être modifié par l'essuyage et par la déshydratation des échantillons à l'air libre. La répétabilité obtenue est de l'ordre de 1 %.

II.3. Capacité d'échange

II.3.1. Définition et principe

La capacité d'échange, qui représente le nombre maximal d'équivalents d'un ion donné échangé par une membrane pour une quantité spécifique de cette membrane, est la caractéristique la plus importante d'un échangeur d'ions.

La réaction d'échange entre une solution et un échangeur d'ions est une réaction stoechiométrique. Pour une quantité suffisante d'électrolyte, la réaction est limitée par le nombre de groupements fonctionnels contenu dans l'échangeur.

La capacité d'échange d'une MEI est le nombre d'équivalents d'un ion donné échangeable par gramme de membrane sèche sous forme acide.

Théoriquement, cette valeur correspond au nombre de groupes fonctionnels de l'échangeur lié lui-même au taux de greffage. Toutefois, une partie de ceux-ci peut être inaccessible aux réactifs extérieurs. En particulier, la capacité d'échange diminue avec l'augmentation de la taille de l'ion compensateur. Cette diminution est d'autant plus importante que le taux de pontage est plus élevé. Il s'agit d'un problème d'encombrement stérique. Si les ions compensateurs sont de petite taille, en particulier pour les ions monovalents, nous pouvons

considérer que tous les sites réactionnels sont accessibles pour les membranes disponibles commercialement.

Certains auteurs définissent une capacité d'échange apparente, $C_{E,apparente}$ représentant le nombre de contre-ions échangés par unité de masse de membrane quand celle-ci est placée dans un environnement physico-chimique donné. Par exemple, pour un échangeur à groupe carboxylique, la dissociation des sites fonctionnels dépend de la valeur interne du pH, c'est-à-dire qu'elle est fonction des grandeurs caractéristiques de la solution avec laquelle l'échangeur est en contact. La capacité d'échange apparente est une grandeur pratique, utile, mais non caractéristique de l'échangeur puisque dépendante des conditions expérimentales.

Pour cette raison, nous définissons la capacité d'échange maximale qui représente le nombre maximal d'équivalents ioniques échangés par une unité de membrane. Sa détermination pour un échangeur quelconque nécessite la réalisation des deux mesures suivantes sur le même échantillon:

- *La mesure du nombre d'ions monovalents susceptibles d'être échangés* : Cette mesure est réalisée par un dosage en retour, en utilisant un ion compensateur de petite taille, H^+ , pour lequel nous supposons que tous les sites fonctionnels échangeables sont accessibles.
- *La mesure de la masse représentative de l'échantillon sec* : cette grandeur correspond, en général, à la masse à sec m_s de l'échangeur conditionné sous forme acide ou sous forme sodium [6].

II.3.2. Méthodes expérimentales de détermination

La capacité d'échange maximale qui est représentée par C_E s'exprime en milliéquivalent-grammes par gramme d'échangeur sous forme acide et à sec ($meq.g^{-1}$). Pour la déterminer nous effectuons la mesure de la masse à sec, ce qui entraîne une altération irréversible de la membrane.

Nous avons adopté la Norme Française NF X 45-200 pour mesurer la capacité d'échange de chaque membrane, neuve ou usagée. Cette détermination varie en fonction de la nature des sites fonctionnels.

Il s'agit de forcer le transfert, dans une solution donnée, de la totalité des contre-ions contenus dans l'échantillon afin de les rendre accessibles au dosage. Les volumes pris (voir plus loin) correspondent à une surface membranaire de 10 cm^2 .

II.3.2.1. Protocole de détermination de la capacité d'échange d'une MEC

Les deux faces de la membrane sont essuyées puis elle est placée dans 250 mL environ de HCl 1 M, pendant une heure minimum, sous agitation non abrasive. Cette opération est refaite une deuxième fois. L'échantillon est ensuite rincé en l'immergeant chaque fois pendant 30 minutes, au minimum, dans trois volumes successifs de 250 mL environ d'eau permutée. Le rinçage est satisfaisant lorsque l'échantillon immergé dans 50 mL environ d'eau permutée de pH compris entre 5,5 et 7,5, ne fait pas varier le pH de cette eau de plus de 0,5 unité en 15 minutes.

L'échantillon est par la suite placé pendant deux heures, dans un flacon fermé, dans exactement 250 mL d'une solution composée de 20 mL de NaOH 0,1 M et le complément à exactement 250 mL d'une solution de NaCl 0,1 M.

Après retrait de l'échantillon, nous effectuons immédiatement un dosage sur un prélèvement de 25 mL l'excès de base restant après échange, avec une solution de HCl à $5 \cdot 10^{-3}$ M. Nous effectuons ensuite un dosage identique sur une solution témoin constituée exactement de 20 mL de NaOH 0,1 M complétée à 250 mL avec une solution de NaCl 0,1 M. Le nombre de protons échangés est obtenu par comparaison du premier essai avec cet essai à blanc.

Pour cela deux courbes $\text{pH} = f(V_{\text{HCl}})$ sont tracées afin de déterminer les volumes de HCl versés correspondants à l'équivalence pour l'essai avec la membrane et celui à blanc.

La détermination graphique de ces deux points d'équivalence des dosages permet de déterminer la quantité de contre-ions échangés, et de déduire la quantité de sites fixes ($m_s \times C_E$) contenus dans l'échangeur.

La figure 1 représente un exemple des courbes de dosage de l'essai à blanc et des deux membranes neuve et usagée d'un même échantillon.

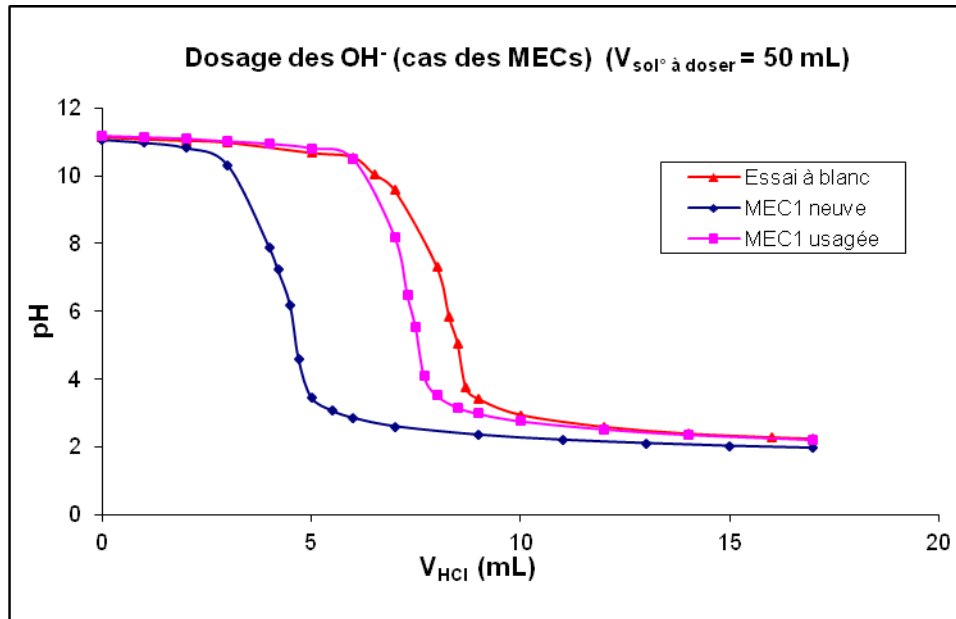


Figure 1: Exemple de courbes de dosage de l'excès de base avec une solution de HCl (5.10^{-3} M) pour une MEC1 neuve et usagée.

La connaissance des masses à sec, nous permettra de déterminer les capacités d'échange C_E de chaque membrane selon la relation :

$$C_{E_{Na^+}} = \frac{(V_2 - V_1) \times 0,1}{m_s} \quad (\text{II. 2})$$

C_E : La capacité d'échange en milliequivalent par gramme de membrane déshydratée sous forme H^+ .

m_s : La masse à sec de l'échantillon déshydraté, sous forme H^+ , en gramme, déterminée par la balance dessicatrice.

V_1 : Le volume de l'acide correspondant à l'équivalence pour l'essai avec la membrane en mL, sur la prise d'essai de 50 mL.

V_2 : Le volume de l'acide correspondant à l'équivalence pour l'essai à blanc en mL, sur la prise d'essai de 50 mL.

II.3.2.2. Protocole de détermination de la capacité d'échange d'une MEA

Les deux faces de la membrane sont essuyées puis elle est placée dans 250 mL environ de HCl 0,1 M, pendant une heure minimum, sous agitation non abrasive. Cette opération est refaite une deuxième fois. L'échantillon est ensuite rincé en l'immergeant dans 250 mL

environ d'eau permutée.

L'échantillon est par la suite plongé pendant au minimum 12 h dans exactement 250 mL d'une solution de HNO_3 (1 M) dans un flacon fermé.

Après retrait de l'échantillon, nous effectuons immédiatement une mesure de la teneur en chlorure. Pour cela, on ajoute progressivement une solution de nitrate d'argent AgNO_3 de concentration $2 \cdot 10^{-3}$ M à un volume de 25 mL de la solution contenant la membrane et on suit l'évolution correspondante de la différence de potentiel (figure 2) entre une électrode d'argent et une électrode de référence au calomel saturée. Cette électrode est dite saturée car la solution dans laquelle plonge l'électrode ainsi constituée est une solution aqueuse saturée en sulfate de potassium K_2SO_4 .

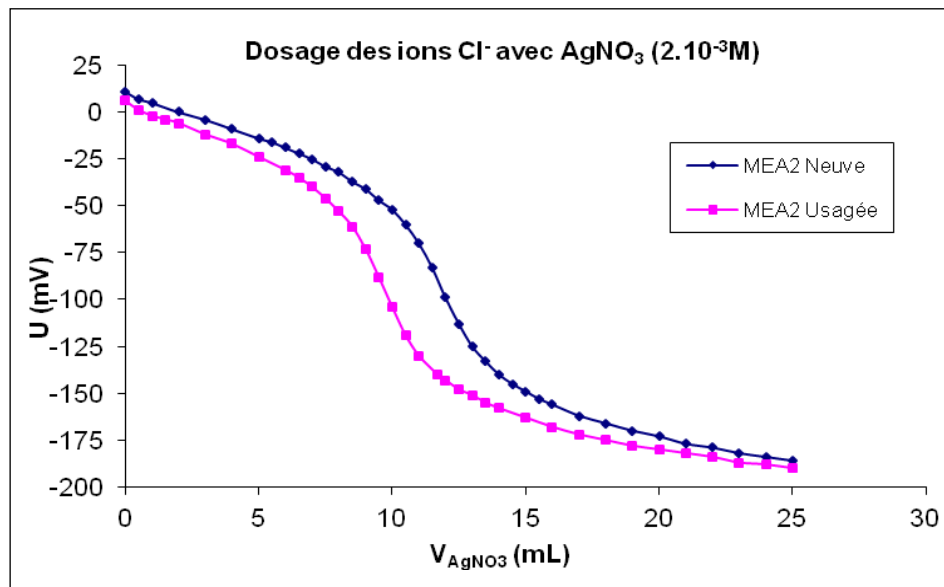


Figure 2: Exemple de courbe de dosage des ions Cl^- avec du AgNO_3 ($2 \cdot 10^{-3}$ M) de la MEA2 (neuve et usagée).

La capacité d'échange des MEAs est calculée à partir de cette relation :

$$C_{\text{E}_{\text{Cl}^-}} = \frac{10000 \times n_{\text{Cl}^-}}{m_s} \quad (\text{II. 3})$$

Où n_{Cl^-} est calculé à partir de la valeur de V_{eq} déterminée lors du dosage des ions Cl^- .

Notons que la précision des pesées et des dosages est relativement bonne. Nous avons constaté des incertitudes de répétabilité sur les capacités d'échange inférieures à 5%, dont la

majeure partie provient de la qualité de lavage des membranes et de l'écart, parfois très petit, entre les volumes d'équivalence.

II.4. Densité membranaire

II.4.1. Définition

La densité d'une membrane échangeuse d'ions est déterminée par le rapport de la masse d'un volume V donné de membrane à celle du même volume d'eau :

$$d_{25}^{25} = \frac{\text{masse de } V(\text{mL}) \text{ de la membrane à } 25^{\circ}\text{C}}{\text{masse de } V(\text{mL}) \text{ d'eau à } 25^{\circ}\text{C}} \quad (\text{II. 4})$$

Elle peut être déterminée pour un échangeur sec aussi bien qu'humide. La densité d'un échantillon humide est d'autant plus faible que son taux de gonflement est élevé [8]. Les mesures à l'état humide se font avec un pycnomètre.

Après réarrangement de l'équation (II.4), nous obtenons

$$1 - \frac{1}{d_{25}^{25}} = \frac{m_2 - m_1}{m_H} \quad (\text{II. 5})$$

$$\text{d'où :} \quad d_{25}^{25} = \frac{m_H}{m_H - m_2 + m_1} \quad (\text{II. 6})$$

avec d_{25}^{25} : densité de la membrane, qui est prise égale à la masse volumique (g.cm^{-3}) à 25°C .

m_H : masse humide de la membrane sous forme H^+ (g).

m_1 : masse totale du pycnomètre plein sans la membrane (g).

m_2 : masse totale du pycnomètre plein contenant la membrane (g).

Bien que cette méthode semble théoriquement simple, elle ne donne en réalité que des résultats approximatifs dus au relargage de l'électrolyte de la membrane vers la solution d'eau pure lors des mesures, ce qui rend les résultats fluctuants en fonction du temps.

Pour éviter les phénomènes de relargage de l'électrolyte de la membrane vers la solution lors des mesures, il serait judicieux d'effectuer les mesures avec une solution d'électrolyte identique à celle équilibrant initialement la membrane, la formule précédente devient alors :

$$d_{25}^{25} = \frac{m_H}{(m_1 - m_2 + m_H)} \times d_{\text{électrolyte}}^{25} \quad (\text{II. 7})$$

Où $d_{\text{électrolyte}}^{25}$ est la densité de la solution d'électrolyte à 25 °C.

II.4.2. Méthode expérimentale

La détermination de la densité membranaire est effectuée à l'aide d'un pycnomètre (*PROLABO, Mégat*).

En pratique, les mesures de la densité sont délicates car on risque d'avoir des bulles d'air qui se forment à la surface de la membrane et/ou du pycnomètre.

Ce dernier est constitué de deux parties en verre :

- un cylindre de 1,5 cm de diamètre de volume 20,0 mL,
- un bouchon avec un évacuateur pour l'élimination de l'excès de solution.

Le principe de ce paramètre consiste à procéder à trois pesées: m_H qui est la masse humide de la membrane (g), m_l est la masse du pycnomètre + eau (g) et m_2 est la masse du pycnomètre + eau + membrane (g).

Pour chaque échantillon les pesées sont effectuées trois fois. Entre chaque pesée la membrane est conditionnée de nouveau dans la solution à 25°C pendant 1 heure.

II.5. Angle de contact

II.5.1. Définition et principe

La mesure de l'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité.

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact θ (figure 3).

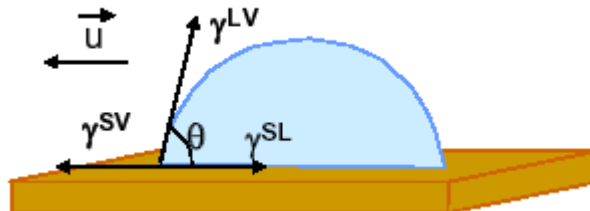


Figure 3: Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide. \vec{u} étant le vecteur unitaire

Avec : γ^{LV} : tension de surface liquide – vapeur

γ^{SV} : tension de surface solide – vapeur

γ^{SL} : tension interfaciale solide - liquide

A l'équilibre, la somme des trois forces appliquées à la surface est nulle. Ce qui conduit à la relation d'Young : $\gamma_{LV} \cos\theta_E = \gamma_{SV} + \gamma_{SL}$ (II. 8)

Cette relation n'est vraie que dans le cas où la goutte est en équilibre avec le support sur lequel elle est posée, celui-ci doit être lisse, homogène et plan. Elle présente un angle d'équilibre avec ce support noté θ_E .

La mesure de cet angle nous donne trois types d'information :

- Si on utilise l'eau comme liquide de mesure d'angle de contact, on peut déduire le caractère hydrophobe (grand angle, faible énergie de surface) ou hydrophile (petit angle, grande énergie de surface) de la surface.
- Si on utilise plusieurs liquides de référence différents, on peut accéder à l'énergie libre de la surface, tout en discriminant les composantes polaires ou apolaires de cette énergie.
- Si on mesure de l'hystérésis entre l'angle à l'avancée de la goutte et au retrait de la goutte on obtient des renseignements sur la non homogénéité physique (rugosité) ou chimique de la surface.

II.5.2. Protocole expérimental

La mesure est réalisée avec un système *Kruss FM40 EasyDrop* en déposant une goutte d'eau à l'aide d'une seringue sur la surface de la membrane sèche (figure 4). Cette mesure se fait à partir d'images capturées par un micro-ordinateur équipé d'une caméra. Le logiciel *Wingoutte* permet de numériser le contour de la goutte par traitement d'images et détermine l'angle de contact grâce à des méthodes d'interpolation.

Les mesures sont effectuées toutes les 0,6 secondes en filmant l'étalement de la goutte d'eau, d'un volume de 2 μL , sur la surface plane de la membrane.

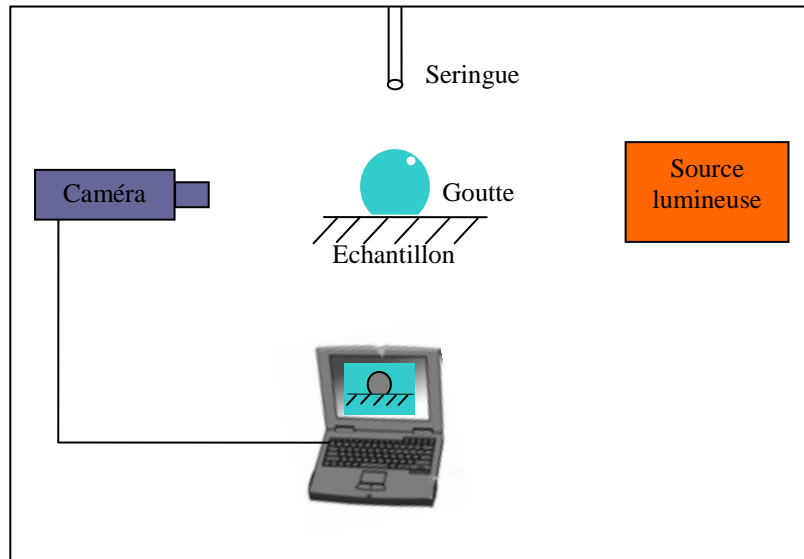


Figure 4: Dispositif expérimental de détermination de l'angle de contact.

La photo d'une goutte d'eau posée à l'aide d'une seringue sur un échantillon de membrane est donnée par la figure 5.

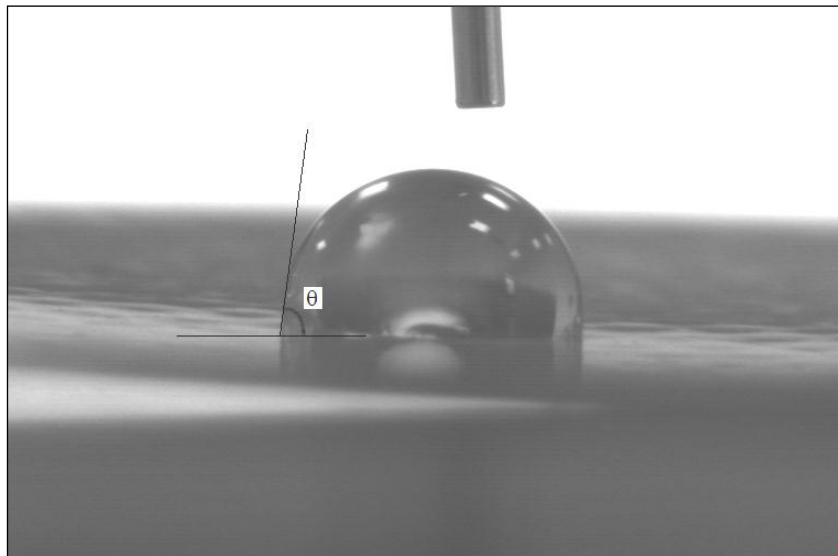


Figure 5: Photo d'une goutte d'eau posée sur une MEI pour la mesure de son angle de contact.

III. LES PRINCIPALES GRANDEURS DE LA CARACTERISATION DYNAMIQUE DES MEIs

Lors d'un transfert ionique à travers un échangeur d'ions, de nombreux facteurs liés à la solution et au matériau, interviennent. Ce transfert s'effectue sous l'action d'une force motrice qui peut être un gradient de concentration, de potentiel électrique, de pression ou la combinaison de tous ces gradients. Par exemple, le flux d'une espèce est fixé par la force motrice agissant sur cette espèce, par sa mobilité ainsi que par sa concentration dans l'échangeur et en solution. Ces deux derniers paramètres sont fonction de la taille de l'espèce solvatée, de sa polarité, de la structure de l'échangeur et de l'interaction espèce-échangeur. De plus l'hydratation des ions en solution est mal quantifiée et plus encore dans les échangeurs. En effet, les différentes méthodes physiques d'évaluation du nombre d'hydratation donnent des résultats qui peuvent être très variables [10-12]. Pour pallier cette difficulté théorique, des grandeurs caractérisant l'échangeur d'ions lors d'un transfert sont couramment utilisées. Dans le cadre de ce travail, nous en avons choisi trois : la conductivité électrique, la perméabilité membranaire et le potentiel de membrane.

III.1. Conductivité électrique membranaire

Une membrane échangeuse d'ions est un conducteur électrique, dont la conductivité est assurée par le déplacement des ions mobiles (contre-ions et co-ions). Cette grandeur dépend de la température (une élévation de température permet d'augmenter la conductivité car les ions seront plus mobiles [13]), de la nature de la membrane (taux de réticulation, taux de greffage, taux d'hydratation, ...) et de la solution d'électrolyte dans laquelle elle baigne (concentration et nature des ions...).

Dans les échangeurs d'ions fortement ionisés, les concentrations ioniques sont suffisamment importantes pour y faire apparaître des conductivités ioniques relativement élevées. Toutefois, à cause de l'exclusion de l'électrolyte à l'intérieur de l'échangeur cette conductivité reste souvent inférieure à celle de l'électrolyte d'équilibrage. Pour un échangeur d'ions en équilibre dans une solution d'électrolyte $A^+ Y^-$, les espèces chargées dans l'échangeur sont :

- Les sites fonctionnels R^- fixes, leur contribution à la conductivité est nulle.
- Les co-ions Y^- , compte tenu de leur exclusion par l'échangeur, leur contribution à la conductivité est d'autant plus faible que la concentration de l'électrolyte est

petite.

- Les contre-ions A^+ , leur concentration doit être égale à la somme des concentrations des deux premiers types d'ions du fait de l'électro-neutralité, ils contribuent majoritairement à la conductivité membranaire.

La conductivité électrique, qui englobe d'autres propriétés telles l'épaisseur et la résistance électrique de la membrane, compte parmi les paramètres les plus courants qui permettent une évaluation rapide de la fonctionnalité des membranes d'électrodialyse et l'impact du colmatage. La conductivité électrique de la membrane donne une mesure de sa capacité à laisser passer le courant. Dans le cas d'un empoisonnement, un contre-ion se fixe de façon permanente aux groupes ioniques de la membrane, ce qui implique une perte de sa fonctionnalité qui se reflète en une baisse de conductivité électrique [14]. Du point de vue pratique, la conductivité peut être calculée à partir de l'épaisseur de la membrane et de sa résistance électrique, par rapport à une aire effective de membrane connue [15,16].

$$\kappa_m = \frac{1}{R_m \times A} \times e \quad (\text{II. 9})$$

avec : κ_m : Conductivité électrique de la membrane ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

R_m : La valeur moyenne des dix mesures effectuées à une concentration donnée (Ω).

A : Aire de l'échantillon de membrane soumis au champ électrique (cm^2).

e : Epaisseur de la membrane (cm).

Dans une MEI, la conductivité électrique est fonction essentiellement de la concentration et de la mobilité des porteurs de charges contenus dans ce matériau. Lorsqu'on travaille à faible concentration, le déplacement des ions mobiles est assuré par les contre-ions, auquel s'ajoute celui des co-ions à plus forte concentration. D'une manière générale, dans un milieu contenant k ions, on a :

$$\kappa_m = \sum_{i=1}^k \frac{D_i C_i z_i^2 F^2}{R T} \quad (\text{II. 10})$$

où F est la constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) et D_i ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est le coefficient de diffusion de l'espèce i .

III.1.1. Paramètres influençant la conductivité membranaire

Dans les procédés électro-membranaires, on cherche toujours à travailler avec la conductivité électrique la plus élevée possible pour réduire les pertes ohmiques et augmenter les flux transmembranaires de matière. La conductivité dépend de trois paramètres [15] :

- La concentration de la solution dans laquelle la MEI est équilibrée.
- La structure (taux de pontage, teneur en eau, taux de greffage...) de la membrane.
- La valence et la taille des ions hydratés (nature de l'électrolyte).

Legros [17] a effectué une étude comparative de trois méthodes de détermination de la conductivité électrique d'une membrane échangeuse d'ions :

- La méthode utilisant la pince de l'ICMPE (méthode sans contact électrode/membrane et avec un courant alternatif).
- La méthode de la cellule de Guillou (sans contact électrode/membrane et avec un courant continu).
- La méthode de la cellule au mercure (avec contact électrode/membrane et un courant alternatif ou continu).

Il a été montré que la mesure de la conductivité électrique d'une membrane échangeuse d'ions avec la pince de l'ICMPE en courant alternatif semble la plus adéquate pour le domaine des moyennes et fortes concentrations d'électrolyte d'équilibrage [17].

III.1.1.1. Influence de la concentration de l'électrolyte d'équilibrage

En général, la conductivité d'une membrane croît avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte d'équilibrage.

D'après une étude faite par Lteif et coll. [15], les variations les plus importantes de la conductivité membranaire sont observées pour les faibles et moyennes valeurs de la concentration d'équilibrage. Aux fortes concentrations pour les membranes homogènes, la conductivité est pratiquement constante. Ainsi, ils ont conclu que c'est le contre-ion qui intervient pour fixer la valeur de cette grandeur en fonction de sa mobilité et de sa taille.

III.1.1.2. Influence de la nature du contre-ion

L'étude de la conductivité, en faisant varier la nature du contre-ion, montre dans une étude faite par Lteif et coll.[15] que pour toutes les membranes échangeuses de cations autres que

les Nafions, bien que les structures membranaires ne soient pas semblables, l'ordre de classement des conductivités reste indépendant de la membrane considérée : $\kappa(K^+) > \kappa(Na^+) > \kappa(Li^+)$.

En considérant le matériau membranaire comme homogène à une certaine échelle, cet ordre varie dans le même sens que celui des conductivités équivalentes limites en solution, Λ_{A+} [18]. Pour les membranes de Nafion[®], l'ordre devient : $\kappa(Na^+) > \kappa(K^+) > \kappa(Li^+)$.

III.1.1.3. Influence de la mobilité des porteurs de charges

D'une manière générale, la mobilité des ions, et donc par conséquent la conductivité, varie avec différents paramètres [19] :

- La taille des ions hydratés : une faible taille du rayon des ions hydratés facilite leur mobilité et favorise ainsi la conductivité membranaire.
- La valence du contre-ion : il existe des forces électrostatiques entre les contre-ions et les sites fonctionnels qui influencent considérablement la mobilité des contre-ions. Ainsi, plus l'affinité entre les espèces est marquée, plus la conductivité diminue.
- Le taux de gonflement et la largeur de maille : une réduction de la mobilité des ions est aussi observée lorsque la quantité d'eau contenue dans la membrane diminue (membrane déshydratée) ou quand on serre la maille de la matrice (réticulation).
- La température : la mobilité des porteurs de charges est fortement augmentée par la température.
- Le phénomène d'électro-osmose : lorsqu'un champ électrique est appliqué à un échangeur, les contre-ions et les co-ions migrent dans la direction des lignes de champs, mais en sens inverse. Comme les contre-ions ont une concentration supérieure à celle des co-ions, le solvant est entraîné dans le sens de la migration des contre-ions. Ainsi, ce phénomène d'électro-osmose augmente la mobilité apparente des contre-ions et diminue simultanément celle des co-ions [20,21].

III.1.2. Dispositif expérimental

La mesure de la conductivité électrique membranaire nécessite la mesure de la conductance G_m de la membrane et de son épaisseur e_m lorsqu'elle est imprégnée de solution d'équilibrage de concentration C .

Le dispositif expérimental schématisé sur la figure 6 est composé d'une pince de mesure de la conductivité membranaire, d'un conductimètre et d'un bac thermorégulé. La détermination de la conductance d'une membrane G_m nécessite deux mesures, l'une sans membrane (G_1) et l'autre avec membrane (G_2), desquelles on déduit la valeur de G_m :

$$G_m = \frac{G_1 G_2}{G_1 - G_2} \quad (\text{II. 11})$$

Connaissant l'épaisseur e_m de la membrane et la section des électrodes ($A = 1 \text{ cm}^2$), on détermine alors la conductivité membranaire:

$$\kappa_m = G_m \times \frac{e_m}{A}. \quad (\text{II. 12})$$

Il faut noter que le principe de fonctionnement de la pince (voir paragraphe suivant) introduit, malgré la longueur importante de ses bras, une erreur systématique lorsqu'une membrane est insérée entre les deux mâchoires de mesure. Compte tenu de la rotation des deux bras autour de l'axe d'assemblage, les deux électrodes ne sont plus rigoureusement parallèles. Cependant, cette erreur est d'autant plus négligeable que la membrane est de faible épaisseur. Lteif [22] a estimé cette erreur systématique à moins de 2 % de la valeur mesurée.

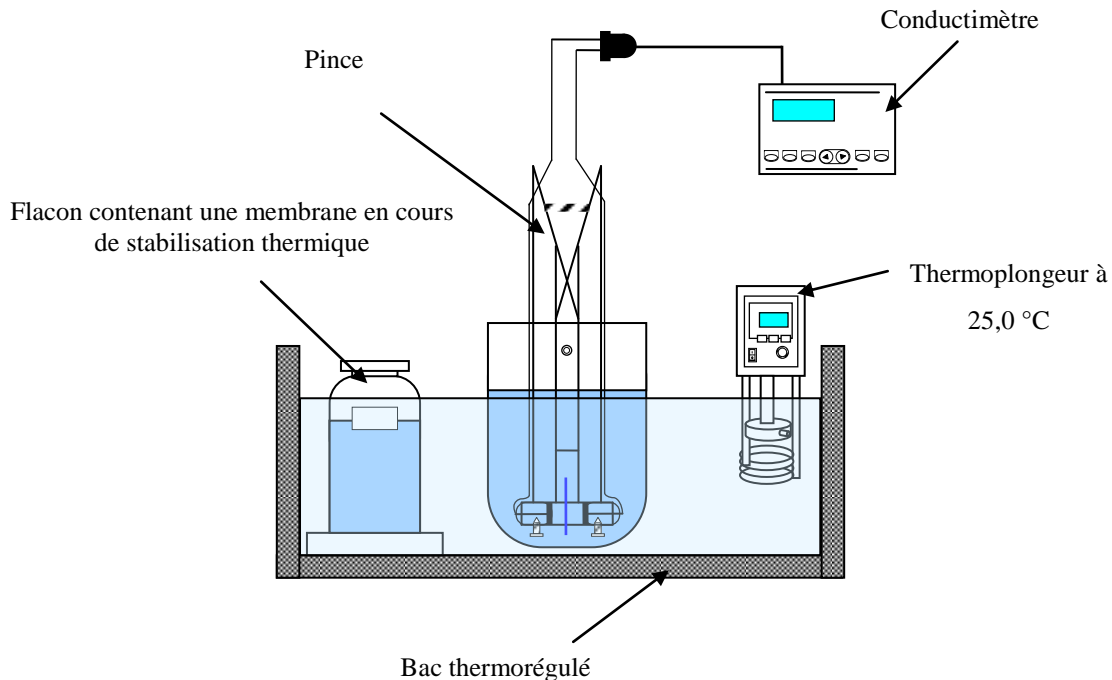


Figure 6: Dispositif expérimental de la mesure de la conductivité électrique membranaire en courant alternatif [23].

La conductivité étant très sensible à la température, nous avons travaillé à température

constante en plongeant les solutions dans un bac thermorégulé à 25,0 °C. Les membranes sont thermiquement équilibrées dans leurs solutions d'électrolyte avant et pendant les mesures de conductivité.

III.1.3. Description de la pince de mesure

La cellule de mesure de conductivité membranaire que nous avons utilisée pour effectuer les mesures a été mise au point au laboratoire par Belaïd [24] dans le cadre de sa thèse d'Université. Elle constitue une version améliorée de la pince de conductivité membranaire initialement élaborée par la société Rhône-Poulenc.

La cellule utilisée est en plexiglas, elle est sous forme d'une pince de longs bras symétriques (figure 7). Les électrodes sont recouvertes d'une couche de noir de platine qui est posée selon un protocole bien décrit en annexe I, avant tout montage dans les bras de la cellule. La qualité et la reproductibilité des mesures de conductivité dépendent en grande partie de l'état des électrodes et plus spécifiquement de l'état de la couche de noir de platine. Celui-ci est contrôlé régulièrement par mesure de la conductivité d'une solution étalon KCl 0,01 mol.L⁻¹.

La mesure est réalisée à l'aide d'un conductimètre commercialisé sous la référence de *Meterlab CDM210* de la société *RADIOMETER-ANALYTICAL*. La gamme de mesure qu'offre ce conductimètre est très étendue allant de 0,001 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ à 5,99 S.cm^{-1} . La précision sur les mesures de conductance mentionnée sur le guide de l'appareil est de 0,2 %.

La température 25,0 °C \pm 0,1 °C est régulée à l'aide d'un thermostat à circulation de modèle *Compatible Control CC*.

La mesure de la conductivité est prise dix fois. Entre chaque mesure la membrane est replongée dans la solution d'électrolyte à 25 °C pendant 10 minutes au minimum. La valeur définitive de la conductivité est la moyenne des dix valeurs trouvées (après avoir éliminer les éventuelles valeurs aberrantes par le Test de Grubbs).

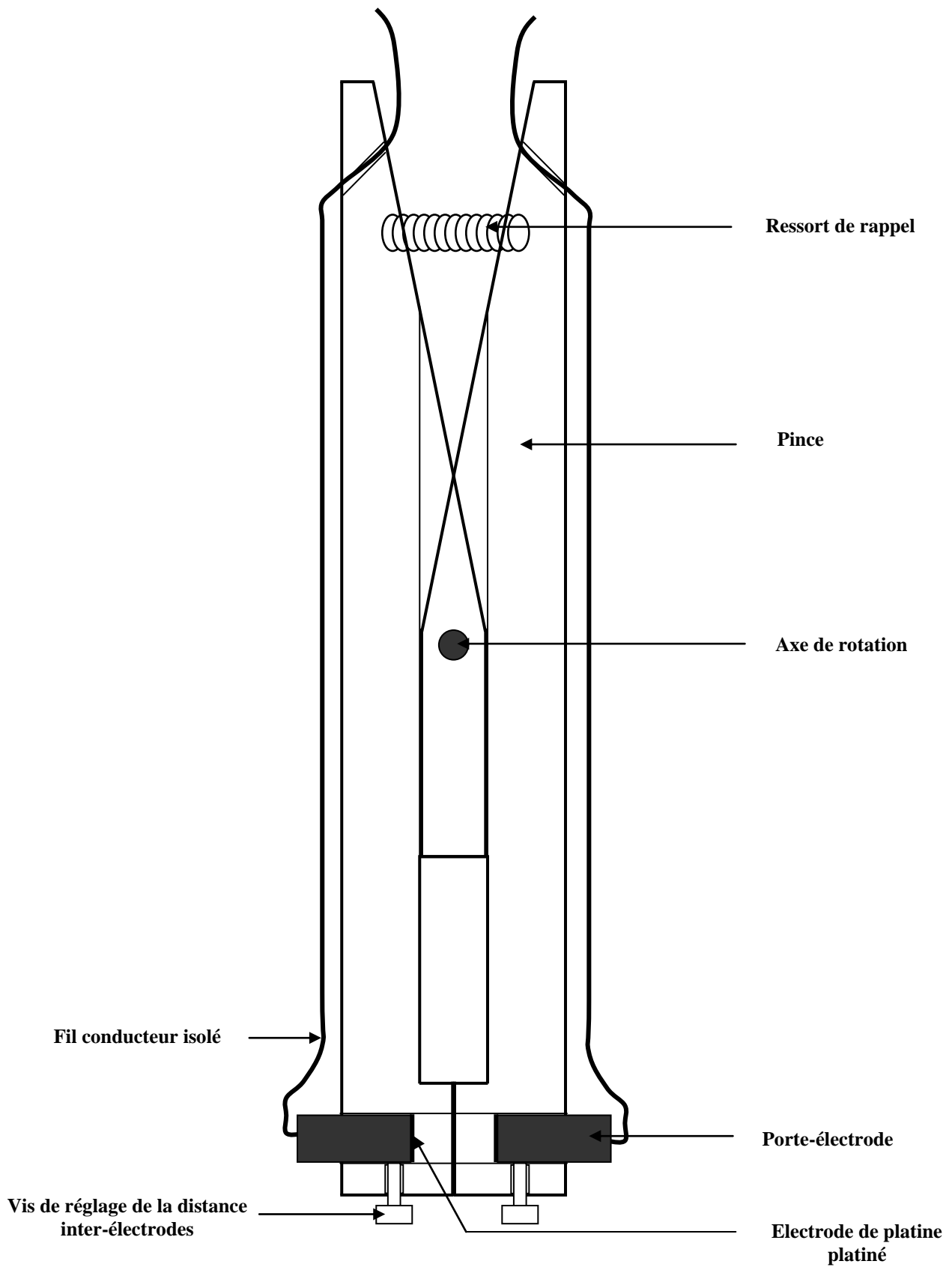


Figure 7: Cellule de mesure de la conductivité à distance inter-électrodes réglable.

III.2. Perméabilité ionique membranaire

La perméabilité ionique est une grandeur physique permettant d'avoir une idée sur la sélectivité de la membrane vis-à-vis des espèces chargées. Elle consiste à un transport d'ions (cations + anions) à travers la membrane caractérisé par un flux J_s (quantité de matière traversant l'unité de surface normale à la direction du transport pendant l'unité de temps).

III.2.1. Application de la loi de Fick

Même si cette loi n'est valable que pour les espèces neutres, nous remarquons qu'elle est utilisée par certains auteurs [9,12] afin de mettre en équation les flux transmembranaires d'espèces ioniques. Ainsi, le flux d'ion i de coefficient D_i et diffusant sous l'effet d'un gradient de concentration dC/dx est donné par :

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (\text{II. 13})$$

Dans une membrane d'épaisseur e où le coefficient de diffusion de l'ion i est indépendant de sa concentration, l'intégration de la loi de Fick donne :

$$J_i = \bar{D}_i \frac{\bar{C}_{i(0)} - \bar{C}_{i(e)}}{e} \quad (\text{II. 14})$$

Si des couches limites de diffusion, d'épaisseur δ , participent au phénomène de transfert de matière, la résolution du système constitué des trois équations de Fick appliquées à chaque phase, donne l'expression ci-dessous [12].

$$\frac{1}{J_i} = \frac{e}{\bar{D}_i \bar{C}_i} + \frac{2\delta}{D_i C_i} \quad (\text{II. 15})$$

Cette équation a été utilisée pour déterminer aussi bien le coefficient de diffusion de l'ion i dans la membrane que l'épaisseur de la couche de diffusion δ [25,26].

III.2.2. Application de l'équation de Nernst-Planck

Le flux J_i d'une espèce i de concentration C_i de coefficient d'activité γ_i , de charge Z_i , de mobilité u_i et placée dans un champ électrique E dérivant d'un potentiel électrique ψ est donné par l'équation de Nernst-Planck.

$$\vec{J}_i = -D_i \overrightarrow{\text{grad}}(a_i) - F u_i z_i C_i \overrightarrow{\text{grad}}(\psi) \quad (\text{II. 16})$$

Dans le cas où le coefficient d'activité est égal à 1 et où la membrane contrôle le processus de diffusion, la résolution du système constitué par les deux équations de Nernst-Planck écrites

pour le co-ion (Y) et le contre-ion (A), l'équation d'électroneutralité et celle de courant nul a permis à Helfferich [9] d'établir l'équation :

$$J_A = J_Y = \frac{\bar{D}_Y}{d} \times \frac{C_0^2}{X} \times \frac{1}{K_{sel}} \quad (\text{II. 17})$$

Où K_{sel} est donné par :

$$K_{sel} = \frac{C_0^2}{XC_Y} \quad (\text{II. 18})$$

C_0 étant la concentration dans le compartiment concentré, l'autre compartiment contenant de l'eau.

III.2.3. Méthodes de mesure de la perméabilité ionique

La détermination de la perméabilité ionique repose sur le suivi de l'évolution de la concentration de la solution diluée en fonction du temps. Cette solution diluée est souvent constituée d'eau pure. Il existe deux manières de suivre cette variation, soit en continu en introduisant un capteur dans le compartiment dilué soit en discontinu en analysant la concentration du même compartiment à la fin de l'expérience ou par des prélèvements ponctuels.

La méthode de détection doit être précise et sensible car, pour les faibles concentrations du côté concentré, les concentrations mesurées du côté dilué sont très faibles [27,28]. Les méthodes les plus usuelles sont les méthodes isotopiques (radiotraceurs), potentiométriques, spectrophotométriques ou conductimétriques.

III.2.3.1. Méthode isotopique

La technique des radiotraceurs a fait son apparition dans l'analyse physico-chimique grâce à Meares et Sutton [29]. Son principe consiste à marquer un ion dans un compartiment donné et à suivre son apparition en fonction du temps dans l'autre compartiment [30-32].

Son principal intérêt est de pouvoir fonctionner en l'absence d'un gradient de concentration et donc de pouvoir déterminer les flux d'autodiffusion et les coefficients de diffusion des différents ions dans les MEIs [33,34]. Par exemple, Yeager et coll. [33], Pourcelly et coll. [35] ont déterminé celui de l'ion Na^+ dans différentes membranes perfluoro-sulfoniques acides de type Nafion[®]. Cette technique, est compliquée à mettre en œuvre car elle demande un ensemble d'instrumentation peu courant.

III.2.3.2. Méthode potentiométrique

Elle consiste à suivre la variation de potentiel d'une électrode de mesure (électrode de pH, ou électrode spécifique) par rapport à une électrode de référence (par exemple une électrode de calomel).

Gnusin et Coll. [36] ont utilisé cette méthode pour caractériser la perméabilité de différentes membranes échangeuses de cations (MK-40) ou d'anions (MA-41). L'électrode de mesure est en platine platiné et les électrolytes sont : NaCl, KI et Na₂SO₄. L'inconvénient de cette méthode est d'introduire une limitation liée au choix de l'électrode spécifique ou du type d'électrolyte. En plus, l'utilisation de l'électrode au calomel risque de polluer les solutions et nécessite des précautions particulières.

III.2.3.3. Méthodes spectrophotométriques

Il s'agit là d'un dosage des cations par spectrophotométrie d'Emission de flamme et d'Absorption atomique. Ces techniques ont été utilisées par Elmidoui et coll. [37], par Miyoshi et coll. [38], et par Mita et coll. [39], pour déterminer le coefficient de diffusion de l'ion sodium à travers des MEIs. Elles nécessitent un appareillage également sophistiqué et ne sont pas utilisables pour un suivi en continu.

III.2.3.4. Mesure conductimétrique

La diffusion d'un électrolyte de la solution concentrée vers la solution diluée est équivalente à la libération, dans cette dernière, des espèces ioniques. La variation de concentration d'un tel électrolyte peut donc être suivie en mesurant la conductivité de la solution diluée en fonction du temps [28,40,41]. Cette méthode est la plus simple car la conductivité varie linéairement avec la concentration dans de faible domaine de mesure utilisé pour une expérience donnée. De plus, elle est très sensible.

Son seul inconvénient est que la conductivité varie rapidement avec la température, l'ordre de grandeur étant de 2% par degré à 25°C en milieu aqueux. Pour obtenir des résultats reproductibles, Ojala et coll. [42] ont montré la nécessité de cette régulation thermique qui peut être réalisée facilement en plaçant la cellule de mesure et les solutions d'alimentation dans un bain thermostaté.

III.2.4. Protocole expérimental de détermination de la perméabilité ionique des MEIs

La détermination de la perméabilité ionique revient à évaluer le flux de diffusion d'un électrolyte fort à travers une membrane qui sépare deux compartiments : un dit amont contenant une solution concentrée et un autre dit aval contenant initialement de l'eau ultra pure et qui se chargera progressivement de l'électrolyte traversant la membrane. L'évolution de la concentration de cet électrolyte dans le compartiment aval est suivie en continu par détection conductimétrique car cette technique est facile à mettre en œuvre, sensible et précise.

Le flux d'un soluté ionique peut être exprimé par l'équation (II.19) suivante :

$$J_s = \frac{1}{A_{mb}} \times \frac{dn}{dt} = \frac{V_{comp}}{A_{mb}} \times \frac{dC}{dt} \quad (\text{II. 19})$$

J_s : Flux de diffusion ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

C : La concentration de l'électrolyte le plus concentré (mol.m^{-3}).

V_{comp} : Volume du compartiment receveur (m^3).

A_{mb} : Surface active de la membrane (m^2).

Aux faibles concentrations, la conductivité électrique σ (S.m^{-1}) d'une solution est proportionnelle à la concentration C : $\sigma = \alpha \times C$

$$\text{D'où } \frac{d\sigma}{dt} = \alpha \times \frac{dC}{dt}$$

L'équation (II.19) devient donc :

$$J_s = \frac{V_{comp}}{A_{mb}} \times \frac{1}{\alpha} \times \frac{d\sigma}{dt} \quad (\text{II. 20})$$

$$\text{D'autre part : } J_s = P_s \times \frac{\Delta C_{comp}}{e_{mb}} \quad (\text{II. 21})$$

Avec : P_s : La perméabilité ionique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

ΔC_{comp} : La différence de concentration entre le compartiment dilué et celui concentré (mol.L^{-1}).

e_{mb} : L'épaisseur de la membrane (m).

A partir de (II.19) et (II.21), la perméabilité ionique peut s'exprimer par l'équation (II.22)

$$P_s = \frac{V_{comp}}{A_{mb}} \times \frac{1}{\alpha} \times \frac{d\sigma}{dt} \times \frac{e_{mb}}{\Delta C_{comp}} \quad (\text{II. 22})$$

III.2.5. Dispositif expérimental

III.2.5.1. Description de la cellule

La cellule, en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) de 60 mm de diamètre (conçue et usinée au sein de l'ICMPE de Thiais), représentée dans la figure 8, est constituée de quatre parties assemblées entre elles par l'intermédiaire de six tiges filetées de diamètres 4 mm, à l'extérieur des deux compartiments centraux. Le centrage des différentes parties est assuré par des épaulements et chaque compartiment est percé de deux trous qui servent d'entrée et de sortie pour les solutions électrolytes.

La membrane étudiée est placée dans l'épaulement central de la cellule. Une agitation efficace des interfaces membrane/solutions doit être assurée pour réduire l'éventuelle contribution des couches de diffusion à ces interfaces. Ainsi, leurs épaisseurs pourront être considérées comme égales et constantes pour un même régime d'agitation.

Les deux bouchons d'extrémité comportent un alésage de 16 mm de profondeur et de 32 mm de diamètre et de 12 mm d'épaisseur dans les quelles deux barreaux ronds double 30 × 12 mm en PTFE sont introduits. Les barreaux sont entraînés par un champ magnétique tournant généré à l'extérieur de la cellule. De plus, l'agitateur, par sa forme étoilée et par sa proximité de la membrane, provoque une agitation particulièrement efficace à la surface de cette dernière.

Les deux compartiments centraux sont alésés sur toute leur longueur par un trou de diamètre 24 mm, leur centrage est assuré par un épaulement de 8 mm de profondeur et de 40 mm de diamètre ; la membrane introduite dans le fond de l'épaulement assure l'étanchéité entre ces deux éléments. Chaque compartiment est percé de trois trous filetés débouchant dans la veine centrale de la cellule. Deux de ces derniers servent à faire circuler une solution dans ce compartiment ; quant au troisième il permet l'introduction de l'électrode de mesure. Pour accroître encore l'homogénéisation de la solution, l'introduction des solutions est réalisée du côté de la membrane, la sortie du côté de l'agitateur.

La cellule, une fois assemblée, est insérée dans un support en PPMA qui la centre

automatiquement par rapport à deux blocs d'agitation magnétique Micro (BIOBLOCK réf. 34447), immergeables et solidaires du support, commandés par deux générateurs de champs magnétiques tournants (VARIOMAG Télémoul). La vitesse de rotation des agitateurs magnétiques peut être sélectionnée entre 0 et 900 tours par minutes (tpm).

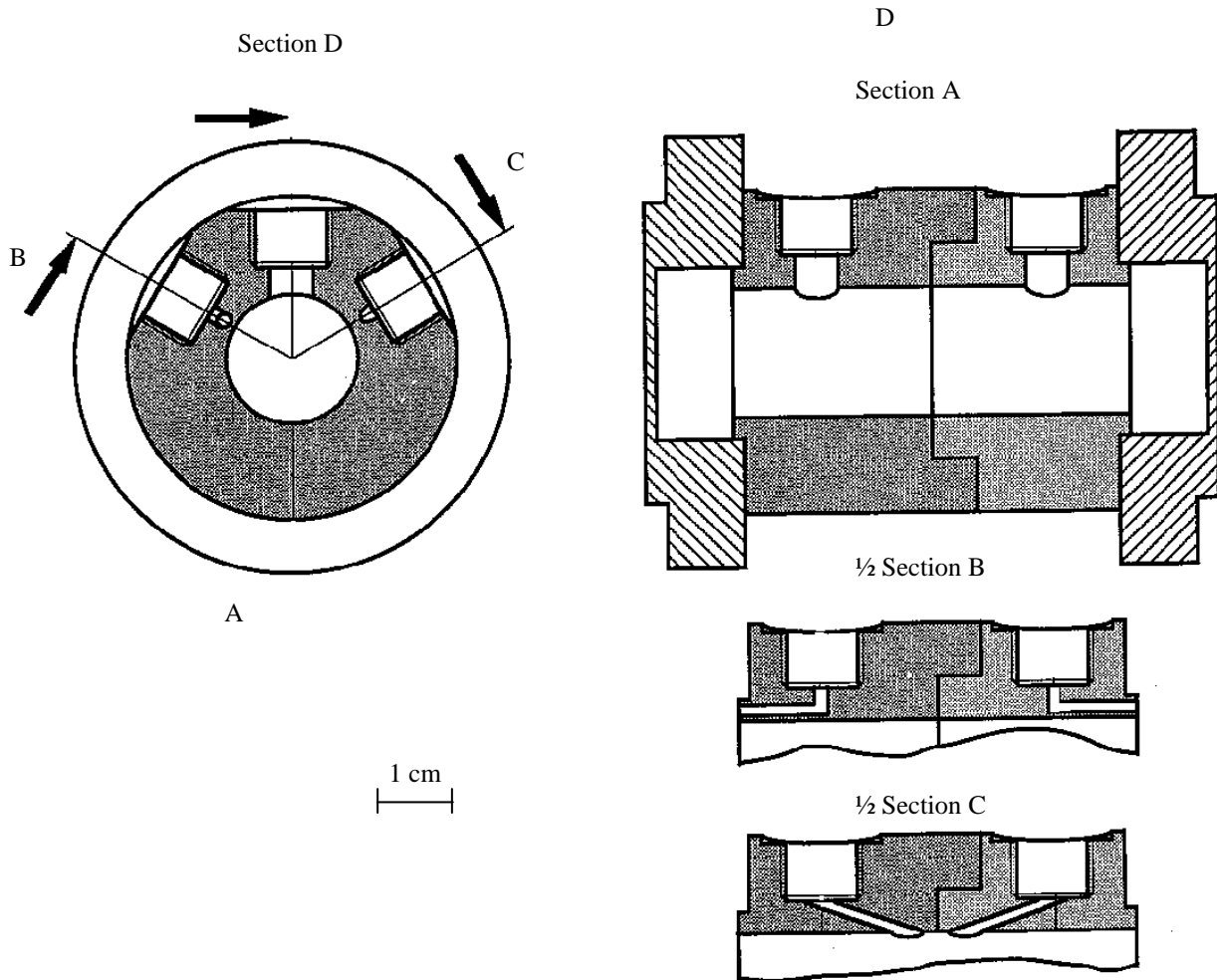


Figure 8 : Illustrations en coupe de la cellule [43].

III.2.5.2. Description du montage expérimental

Un des deux compartiments de la cellule de mesure (compartiment aval) accueille la sonde conductimétrique relié au conductimètre *Meterlab CDM210* qui offre une gamme très étendue allant de $10^{-3} \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ à $5,99 \text{ S}.\text{cm}^{-1}$. Ainsi, le volume de ce compartiment diffère par la présence de la sonde de conductivité et il est de 26,8 mL. La surface active de la membrane est de $0,196 \text{ cm}^2$.

La cellule est plongée dans un bain thermorégulé (figure 9) *Lauda E100* qui permet de réguler

la température du bac à $25,0\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

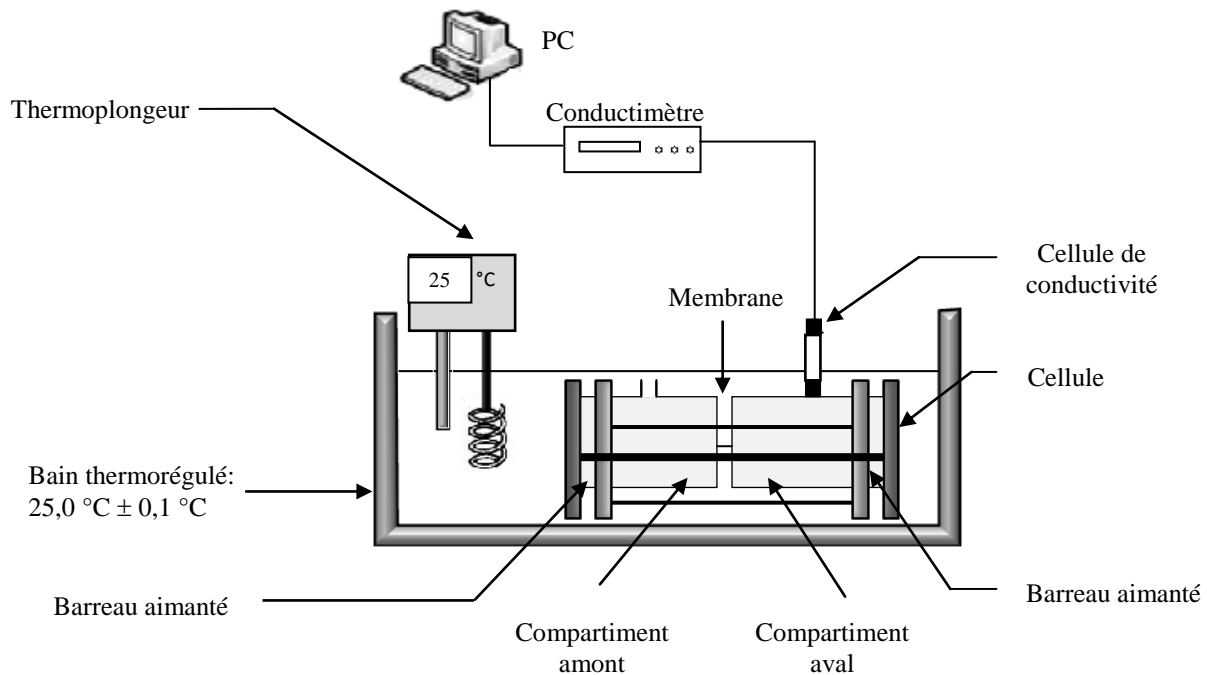


Figure 9: Dispositif expérimental de mesure de la perméabilité ionique [44]

III.2.5.3. Protocole expérimental

Tout d'abord, la sonde de conductimétrie doit être étalonnée. Cela est effectué à l'aide d'une solution de chlorure de potassium (KCl) à 10^{-2} M afin d'obtenir une conductivité de $1,413\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ donné par le constructeur de la sonde.

L'étanchéité doit être vérifiée en mettant la cellule sous pression (1 bar) tout orifice fermé dans un bac d'eau savonneuse.

La membrane est placée au centre de la cellule, plongée dans le bac thermostaté à $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. La cellule doit être entièrement immergée dans l'eau du bain.

Le compartiment aval, où se trouve la sonde de conductimétrie, est rempli initialement avec de l'eau permutée ultrapure ($18\text{ M}\Omega$), l'autre contient soit une solution de chlorure de sodium (NaCl) soit une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à différentes concentrations (0,05 M, 0,1 M et 0,5 M). Les deux compartiments sont remplis en s'assurant qu'aucune bulle d'air ne s'y soit formée.

L'acquisition des valeurs de conductivité, σ_s , se fait à l'aide du logiciel *Graphe 2D*. Les valeurs sont enregistrées à intervalle de temps réguliers toutes les 10 secondes.

III.3. Couches limites de diffusion et courant limite

III.3.1. Définition des Couches Limites de Diffusion (CLD)

La mesure de la résistance dans un système membranaire en courant alternatif reste pratiquement stable. Mesurée suite à l'injection d'un courant continue à travers le système membranaire, la résistance totale croît en fonction du temps. Cette augmentation de la résistance est attribuée à un phénomène de *polarisation* à la surface de la membrane qui limite la vitesse à laquelle le transfert peut s'effectuer. Ces zones de polarisation se trouvant de part et d'autre de la membrane sont appelées Couches Limites de Diffusion (CLD).

Dans un procédé membranaire, les contre-ions traversent la membrane avec une vitesse plus importante que dans la solution d'électrolyte ce qui génère un appauvrissement de la solution dans la couche adjacente en amont de la membrane. En aval, par contre, il y a une accumulation des contre-ions au niveau de l'interface membrane-solution, car les contre-ions ne trouveront pas le temps de diffuser dans la solution d'électrolyte. Ces phénomènes peuvent être illustrés par la figure 10 qui visualise une MEI en coupe avec ses deux couches de diffusion. Les lignes ABC et XYZ représentent les concentrations du contre-ion dans les deux compartiments et les régions BC et XY le film de Nernst à la surface de la membrane.

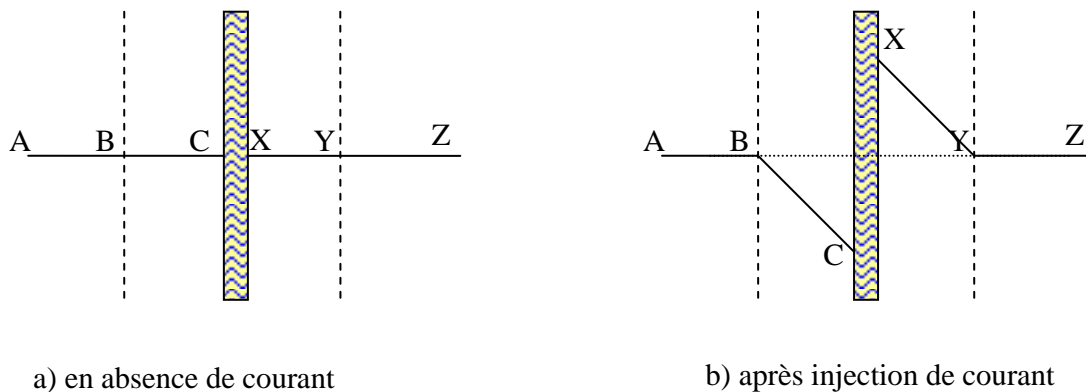


Figure 10 : Schéma représentatif de la variation de la concentration en amont et en aval d'une membrane.

La densité de courant limite (DCL) est la première valeur à laquelle le courant est limité par la diffusion dans la couche limite [45]. Une fois atteinte, la concentration des ions à la surface des membranes en contact avec le diluât devient proche de zéro [45,46]. La DCL est proportionnelle à la concentration d'ions dans le diluât et au coefficient de transport de

masse [45]. Ce dernier est déterminé principalement par la vitesse du fluide et la géométrie de la cellule [47].

Ces CLD ont une contribution assez importante dans la limitation des rendements des procédés membranaires ce qui a poussé les scientifiques à essayer de les comprendre en déterminant leurs paramètres caractéristiques comme leurs temps de formation et leur épaisseur pour pouvoir en tenir compte dans leurs modèles.

III.3.2. Les méthodes de détermination de l'épaisseur des CLD

Dans la littérature, il existe plusieurs méthodes pour la détermination de l'épaisseur des couches limites de diffusion. Parmi ces méthodes, certaines sont directes et d'autres sont indirectes [48].

III.3.2.1. Les méthodes directes

Ces méthodes consistent à détecter directement l'extrémité des CLD par des techniques optiques ou des techniques électriques :

- Méthode de Schlieren

Le principe de cette méthode est le suivant : quand un faisceau de lumière arrive à l'interface de deux solutions ayant des indices de réfraction différents, la lumière est réfléchi. L'indice de réfraction augmente avec la concentration de la solution d'électrolyte. Cette méthode a été appliquée par Takemoto [48] pour la mesure de la concentration de polarisation dans les couches de diffusion et à l'interface de la membrane [49]. Cependant son utilisation reste non évidente car elle nécessite la confection de cellules en verre.

- Méthode interférométrique

La polarisation, et les couches limites de diffusion établies de part et d'autre de la membrane, peuvent être visualisées par interférométrie. Cette méthode a fait son apparition en électrochimie grâce à Muler et Ibl [50] en 1955. Depuis, elle a été fréquemment utilisée par O'Brien [51] pour l'étude des distributions de concentrations interfaciales. Cette méthode consiste à provoquer les interférences au moyen de rayons laser [52]. Grâce à celles-ci, il est ainsi possible de visualiser l'établissement du gradient de concentration dans cette zone. Les couches de diffusion aux interfaces des deux membranes sont visibles et leurs épaisseurs peuvent être calculées.

○ Méthode de Moon

Pour l'exploration des couches limites de diffusion, Moon et coll. [53], ont effectué des mesures de la différence de potentiel au sein de la couche de diffusion elle-même en utilisant un dispositif micrométrique de positionnement de l'électrode. Leur étude a montré que la concentration de l'électrolyte varie linéairement dans cette couche.

III.3.2.2. Les méthodes indirectes

A partir des mesures électrocinétiques sur le caractère de transfert de la membrane, certains ont pu établir des relations pour calculer directement ces épaisseurs.

○ Méthode des traceurs radioactifs

Cette méthode consiste à placer des contre-ions marqués dans un compartiment et à suivre leur déplacement en fonction du temps à travers la membrane pour atteindre l'autre compartiment (flux d'auto-diffusion d'une espèce i à travers une MEI).

A cet effet Helfferich [9] a établi une équation simplifiée pour calculer le flux d'auto diffusion:

$$J_0 = \frac{\bar{D} \cdot \bar{C}}{d \left(1 + 2 \frac{\bar{D} \cdot \bar{C} \cdot d}{D \cdot C \cdot d} \right)} \quad (\text{II. 23})$$

Cette relation peut être linéarisée en posant

$$\frac{1}{J_0} = \frac{d}{\bar{D} \cdot \bar{C}} + \frac{2\delta}{D \cdot C} \quad (\text{II. 24})$$

Cette équation prévoit que l'inverse du flux d'auto-diffusion varie linéairement avec l'inverse de la concentration avec une pente de $\frac{2\delta}{D}$. Connaissant D , nous pouvons en déduire δ .

Ce procédé est cependant limité par les contraintes d'utilisation des traceurs.

○ Méthode voltampérométrique

La technique voltampérométrique consiste à mesurer la différence de potentiel électrique de part et d'autre d'une membrane en fonction de la densité du courant injecté. Cette technique a été décrite en détail par Peers [54].

Les voltampérogrammes présentent tous une même allure générale, donnée par la figure 11.

Cette courbe présente trois zones différentes, numérotées 1, 2 et 3.

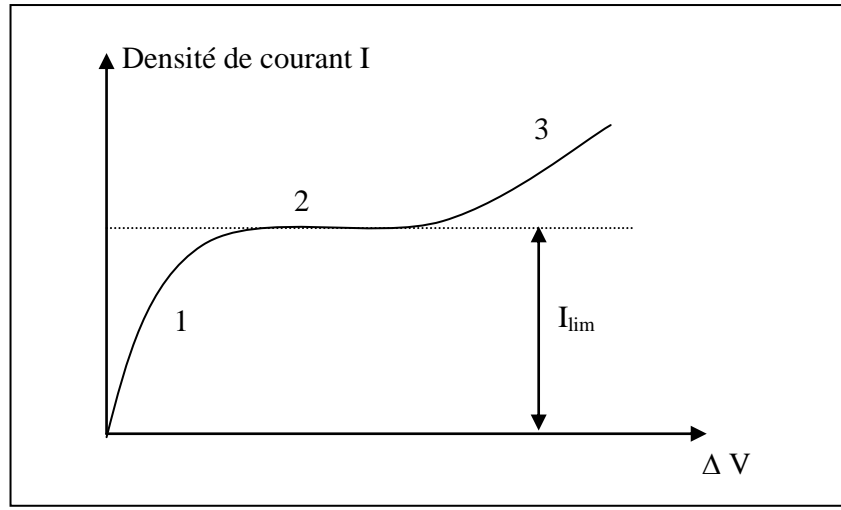


Figure 11: Forme des courbes intensité – différence de potentiel transmembranaire.

La première zone, correspondant aux faibles densités de courants, traduit une variation affine du courant en fonction de la différence de potentiel. L'inverse de la pente de variation représente la résistance électrique d'un conducteur cylindrique compris entre les équipotentielles des deux capillaires de mesure. Ce cylindre comprend la membrane et deux colonnes d'électrolyte qui lui sont adjacentes. La résistance obtenue est purement ohmique, car pour cette gamme de courant électrique, il n'apparaît pas encore de pertes énergétiques notables dues au gradient de concentration dans les couches d'électrolyte voisines à la membrane.

Sous forme d'un palier, la deuxième zone traduit une importante variation du potentiel électrique sans variation notable de la densité du courant injecté (c'est le courant limite, noté I_{lim}). Cette zone correspond aux limitations du courant imposées par des phénomènes de diffusion.

Dans la troisième et dernière zone, où la densité du courant électrique est devenue importante, nous remarquons de nouveau une augmentation du courant (courant sur-limite) en fonction du potentiel imposé. Ce qui s'explique par le fait qu'au-delà de la valeur de I_{lim} , la concentration en ions est insuffisante pour assurer le transport du courant. Ce sont alors les ions provenant de la dissociation de l'eau qui vont assurer cette fonction, à savoir H^+ et OH^- [55].

Ce phénomène entraîne une surconsommation d'énergie néfaste, une augmentation de la résistivité du milieu via des variations de pH et de concentrations, le tout pouvant conduire à l'altération irréversible des membranes.

Pour une membrane idéalement permselective et soumise à une agitation vigoureuse, l'expression du courant limite suivante est obtenue [9] :

$$I_{lim} = \frac{C'.D.F}{\delta(1-t_+)} \quad (II. 25)$$

ou bien
$$I_{lim} = \frac{C'.D.F}{\delta.t_-} \quad (II. 26)$$

F est la constante de Faraday, C' la concentration de la solution d'électrolyte, D le coefficient de diffusion du contre-ion en solution, t_+ et t_- sont les nombres de transport du contre et du co-ion en solution et δ est l'épaisseur de la couche de diffusion.

I_{lim} est une grandeur expérimentale déterminée à partir des courbes courant-ddp transmembranaire. En évaluant le coefficient de diffusion et le nombre de transport du co-ion par des méthodes indépendantes, nous pouvons en déduire la valeur de δ .

III.3.3. Courant limite de diffusion

Pour être efficace, c'est-à-dire permettre uniquement la migration des espèces chargées à travers les membranes, l'électrodialyse conventionnelle doit être réalisée dans des conditions de densités de courant inférieures à I_{lim} . Si bien que pour s'en assurer, on travaille régulièrement à 80% de sa valeur. Pour calculer cette valeur seuil, la méthode développée par Cowan et Brown (1959) est appliquée. En traçant la variation de la résistance (U/I) en fonction de $1/I$, un point d'inflexion est observé. Ce point d'inflexion correspondant à la valeur de I_{lim} est appelé point de polarisation (Figure 12).

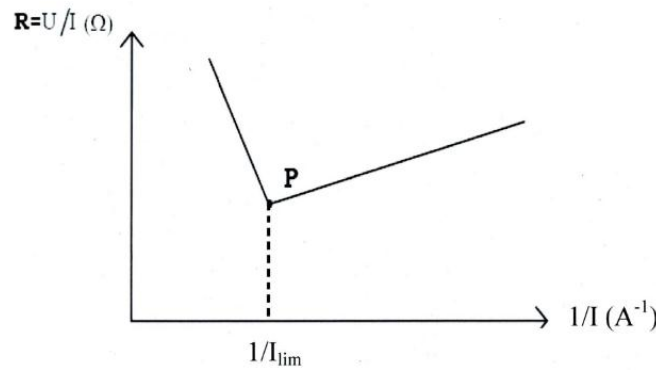


Figure 12 : Détermination du courant limite par la méthode de Cowan et Brown (1959) [47].

Il apparaît donc que la valeur de courant limite est une fonction directe de la concentration en

espèces chargées en solution. Lors de l'électrodialyse d'une solution, une variation de la concentration va s'opérer et une diminution de cette dernière abaissera la valeur du courant limite.

Lorsque cette valeur est dépassée, l'efficacité du procédé diminue considérablement. Cette baisse de performance est causée par une augmentation de la résistance électrique [45], qui mène à une altération drastique du pH liée à la dissociation de molécules d'eau principalement à l'interface solution-membrane anionique [56,57]. Bien que la dissociation soit considérablement plus importante dans le cas des MEAs, ce phénomène a aussi été observé dans le cas de MECs, étant donné que les groupes carboxyliques présentent aussi une activité de dissociation d'eau [57].

La polarisation de la concentration est un phénomène autocatalytique qui explique la formation de plusieurs types de colmatage, mais ce n'est pas le seul qui peut intervenir. L'empoisonnement des membranes par des agents tensioactifs en est un autre exemple [14]. Un phénomène, qui peut aussi changer drastiquement les conditions du milieu et entraîner la formation d'un colmatage, est la fuite de H^+ à travers la MEA. Cette fuite est causée par une haute concentration des ions H^+ qui sont attirés par la cathode et qui ne s'arrêtent pas au niveau de la MEA. Les ions H^+ , profitant d'un petit volume stérique, traversent la membrane en se servant des accepteurs de protons (exemple : eau et espèces acides) présents dans les interstices de la membrane [58].

H-J. Lee et coll. [59] ont tracé les courbes courant-tension pour les membranes AMX neuves et colmatées (figure 13). Le colmatage de la membrane a été réalisé avec un agent tensioactif anionique, le dodecyl benzène sulfonate de sodium (DBSS ou SDBS) [60,61] à une concentration de 31 mg.L^{-1} . Le choix du DBSS est justifié par plusieurs études qui ont montrées que le colmatage des membranes échangeuses d'ions est très sensible à la concentration de cet agent.

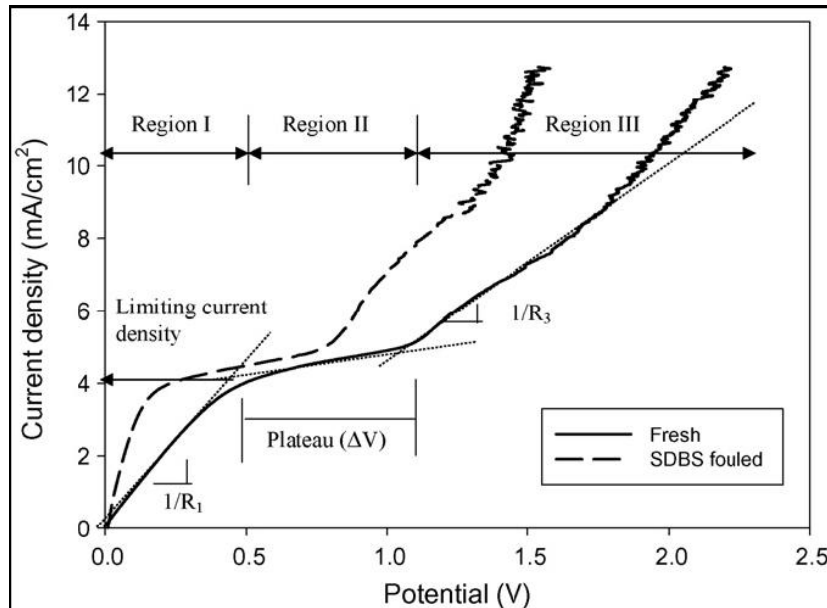


Figure 13 : Courbes courant-tension pour les membranes AMX neuves et colmatées [59].

La figure 13 montre des courbes de courant-tension, qui sont divisées en trois régions distinctes.

Après le colmatage de la membrane, il a été remarqué une diminution de la densité du courant limite [62]. Le rapport entre la résistance de la Région III et celle de la Région I (R_3/R_1) de la membrane colmatée a considérablement augmenté en raison du colmatage avec le DBSS. Une légère diminution de la longueur du plateau a été aussi observée pour la membrane colmatée, ce qui implique que le taux de transport d'ions a été renforcé par un mécanisme de transport supplémentaires (électro-convection) ainsi que par diffusion [63,64].

III.3.4. Protocole expérimental de détermination du courant limite

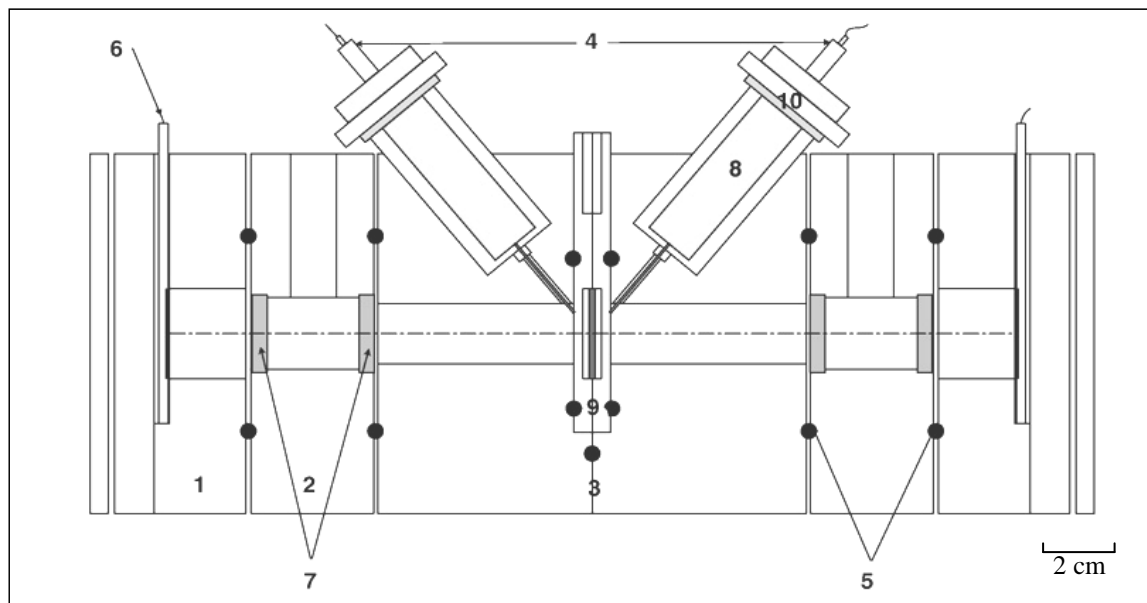
Pour la détermination du courant limite de diffusion nous avons effectué des mesures voltampérométrique de la variation de la différence de potentiel en fonction de l'intensité du courant injecté, ce qui nous a permis de déterminer les caractéristiques courant-tension en régime stationnaire et d'en déduire le courant limite. Pour cela, nous avons utilisé une cellule dite cellule de Guillou [65], dont la géométrie assure une orthogonalité parfaite des lignes de courant avec les faces de la membrane.

III.3.4.1. Description de la cellule de Guillou

La cellule de Guillou a été mise au point vers la fin des années soixante (1968) avec le financement de l'EDF. Elle est constituée des électrodes d'alimentation qui sont séparées de la membrane par des frittés qui limitent la variation de la composition de l'électrolyte

d'équilibrage dans les compartiments de mesure. La membrane et son support coulissant peuvent être mis en place dans la cellule sans la démonter. Le montage donne la possibilité de faire varier la distance entre les électrodes de mesure de façon reproductible à l'aide de cales étalonnées, tout en conservant leur symétrie par rapport à la membrane (figure 14).

Le courant est injecté de façon intentiostatique et par échelons afin de réduire à des proportions infimes la résistance introduite par les couches limites de diffusion. La différence de potentiel est enregistrée et notée à un instant correspondant au temps de réponse de l'appareillage. Avec ce type d'alimentation, le comportement du système électrolyte – membrane – électrolyte est parfaitement ohmique.



- | | |
|-------------------------------|---------------------------|
| 1. Compartiment d'injection | 6. Porte électrode |
| 2. Compartiment intermédiaire | 7. disque en verre fritté |
| 3. Compartiment central | 8. Support d'électrode |
| 4. Electrodes de référence | 9. Porte membrane |
| 5. Joints toriques | 10. Cales |

Figure 14 : Représentation schématique de la cellule de Guillou [65].

Cette cellule est constituée d'un bloc de 30 cm de long dans lequel a été usinée une veine cylindrique horizontale de diamètre constant égal à 2 cm (Figure 14) ce qui correspond à une surface de 3,14 cm². Cette cellule est divisée en cinq parties : deux blocs porte-électrodes d'injection aux deux extrémités, deux compartiments séparateurs (blocs porte

frittés) en position intermédiaire et un compartiment central qui reçoit la membrane et les deux électrodes de référence lors des mesures. Des joints toriques sont intercalés entre ces compartiments qui sont fortement accolés les uns aux autres pour assurer l'étanchéité de la cellule.

- *Les porte-électrodes d'injection*

Constituée chacune de deux plaquettes minces en Plexiglas[®], enserrant une feuille de platine : la plaque face à la veine liquide est percée au même diamètre que celle-ci. Ces porte-électrodes sont introduites verticalement dans le bloc porte-électrode d'injection pour se placer dans une direction normale à l'axe de la veine liquide.

- *Les porte-frittés*

Comportent deux rondelles de verre fritté (Pyrex n° 3) délimitant un volume d'électrolyte libre. Ils servent de cloisons séparatrices ralentissant la diffusion des ions produits dans les compartiments d'injection, vers le compartiment central.

En outre, du fait du facteur de forme des frittés de verre, les blocs porte-frittés insèrent une résistance ohmique élevée entre la colonne d'électrolyte du bloc central, et les compartiments d'injection. Ils améliorent ainsi dans la veine liquide de mesure le caractère mono-dimensionnel de la répartition du potentiel. Les équipotentielles dans le compartiment central sont alors planes et perpendiculaires à l'axe de la cellule.

- *Les porte-électrodes de mesure*

Ce sont deux capillaires de Luggin ultra fins, de diamètre compris entre 0,5 et 0,6 mm, sont effilés et montés sur deux supports cylindriques en Plexiglas[®] de diamètre 16 mm. Ces deux supports doivent être de la même taille pour qu'une fois montés dans la cellule, les deux pointes soient à la même distance de part et d'autre de la membrane et au même niveau. Cette partie constitue l'élément le plus délicat à réaliser et aussi le plus fragile.

Ces supports peuvent coulisser dans des cavités cylindriques de diamètre 17 mm, percées dans le corps de la cellule en faisant un angle $\alpha = 50^\circ$ avec l'axe horizontal de la cellule. Chacune de ces cavités se termine par une autre cavité cylindrique de même axe et de diamètre 1,3 mm afin de servir de guide pour les capillaires. Ces derniers peuvent alors plonger dans la veine centrale et permettent la mesure de la différence de potentiel électrique entre les deux plans équipotentiels délimités par la pointe des capillaires.

Les électrodes de mesures sont placées à une distance « e » l'une de l'autre grâce à un jeu de cales métalliques d'épaisseurs préalablement déterminées, que nous interposons entre le porte-électrode de mesure et la cellule.

- *Le compartiment central*

Le compartiment central est percé suivant son axe principal d'une veine cylindrique de deux centimètres de diamètre, destinée à recevoir l'électrolyte. Il est constitué de deux blocs identiques qui, une fois assemblés, laissent un espace central de 15 mm dans lequel peut coulisser l'élément porte-membrane. L'étanchéité au niveau de l'évidement central est assurée par deux joints toriques logés dans les parois de celui-ci.

- *Le porte-membrane*

L'élément porte-membrane comprend deux plaquettes identiques en plexiglas, percées d'ouvertures circulaires de 20 mm de diamètre. Sur leurs faces intérieures, deux joints toriques assurent l'étanchéité entre les deux éléments de la cellule en s'écrasant sur les faces de la membrane. L'élément porte-membrane est assemblé avec six vis de serrage en Altuglas®. Ce dispositif permet d'effectuer des mesures avec et sans membrane en conservant rigoureusement la même distance inter-électrodes et en limitant la pression d'écrasement sur la membrane.

III.3.4.2. Description du montage expérimental

a) Conditionnement des membranes

Les membranes échangeuses d'ions neuves et usagées sont stabilisées selon le cycle décrit par la norme NF X 45-200. Ces dernières se trouvent sous forme de Na^+ pour les membranes cationiques et Cl^- pour les anioniques.

Dans le but de pouvoir confronter nos résultats expérimentaux avec ceux déjà publiés dans la littérature, nous avons choisi de travailler avec du NaCl.

Ainsi, l'échantillon issu de la stabilisation est placé dans 100 mL de solution de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ pendant deux heures et sous agitation non abrasive. On rince alors l'échantillon dans des volumes successifs de 100 mL d'eau permutée de manière à éliminer tout l'électrolyte NaCl qui n'avait pas pu pénétrer dans l'échantillon. En général, trois rinçages d'une demi-journée chacun sont nécessaires pour atteindre cet objectif.

b) Choix des cales d'espacement

La cellule de Guillou possède l'avantage de permettre des mesures pour des distances inter-capillaires variables. Des cales en acier inoxydable, calibrées au centième du millimètre près, en forme de fer de cheval, introduites entre le corps de la cellule et les portes électrodes de mesure, permettent de maintenir les pointes des capillaires à une distance fixe et bien connue. Plus l'épaisseur de ces cales est importante, plus l'écartement entre les pointes des capillaires est grand et plus on s'éloigne de l'axe de la veine centrale. Le déplacement vertical n'a aucune influence puisque nous nous trouvons en présence de plans équipotentiels parallèles à la membrane.

Lors d'une étude faite par S. Nouri [66], il a été vérifié que la différence de potentiel électrique mesurée varie linéairement en fonction de l'épaisseur des cales. Nous nous sommes donc limités à l'utilisation des quatre cales d'épaisseurs 2,73 mm, 5,27 mm, 6,05 mm et 7,22 mm afin d'adapter la résistance du sandwich solution/MEI/solution à la puissance maximale de notre source de tension.

c) Remplissage de la cellule de mesure

L'assemblage et le remplissage de la cellule de Guillou représentent deux étapes délicates de notre mode opératoire, puisque la moindre erreur de manipulation entraîne l'apparition de bulles d'air, ce qui rend les mesures inexploitable.

Nous commençons par assembler les cinq compartiments par l'intermédiaire de quatre tiges filetées en inox de 4 mm de diamètre et de deux plaques de serrage en inox de 5 mm d'épaisseur. Une fois la cellule assemblée, nous introduisons le porte-membrane dans le compartiment central.

Le remplissage de la cellule s'effectue en plusieurs étapes, en utilisant une pissette remplie de la solution à étudier. Nous commençons par remplir les deux compartiments séparateurs, ensuite les compartiments d'injection, et enfin le compartiment central.

Lors du remplissage des deux compartiments d'injection, il est préférable que les blocs d'injections soient un peu surélevés par rapport au niveau de la cellule pour éviter la formation de bulles d'air à l'intérieur de ces blocs. Dans le cas où nous constatons la formation de bulles d'air dans le compartiment central, nous procédons à leur évacuation en formant une plus grande bulle et en rajoutant la solution d'électrolyte.

L'étape suivante consiste à introduire les quatre électrodes, en commençant par les deux

d'injection, puis les deux électrodes de mesure. L'insertion des porte-électrodes de mesure est un peu plus délicate. Elle demande plus d'habileté et de précision afin d'éviter, d'une part, d'entraîner des bulles d'air dans le compartiment central, et d'autre part, de casser les extrémités des capillaires. Il est préférable de remplir entièrement les porte-électrodes, capillaires compris, avec de la solution d'électrolyte avant de les insérer dans la cellule.

Au cours des manipulations, nous avons été amenés à renouveler et/ou à changer fréquemment la solution d'électrolyte. Malgré la complexité du montage de la cellule, nous avons choisi de la démonter, et de rincer abondamment ses cinq compartiments et ses deux frittés. Le rinçage est fait avec de l'eau distillée puis la nouvelle solution d'électrolyte (NaCl) à utiliser qui est de concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

A la fin de chaque série de manipulations, il faut retirer les porte-électrodes et les rincer abondamment à l'eau distillée pour éviter leur éventuelle obturation par formation de cristaux de sel.

d) Le montage électrique

Le circuit d'injection de courant est constitué d'une source de courant, modèle *Metrix AX 501*, reliée aux deux électrodes d'injection en platine. Pour contrôler avec une bonne précision l'intensité du courant injecté à travers la cellule, nous avons placé en série un multimètre de marque *ITT INSTRUMENTS*, modèle *MX 579 metrix*, et de bonne sensibilité ($1 \mu\text{A}$).

La différence de potentiel entre les deux électrodes de mesure réversibles Ag/AgCl, de type (*RADIOMETER ANALYTICAL M291Ag-9*), est mesurée en utilisant un multimètre de marque *HEWLETT-PACKARD*, modèle *3478A* relié au système d'acquisition (Figure 15). Ces électrodes de nouvelle génération sont connues par leur très grande stabilité dans le temps et par leur temps de réponse assez court.

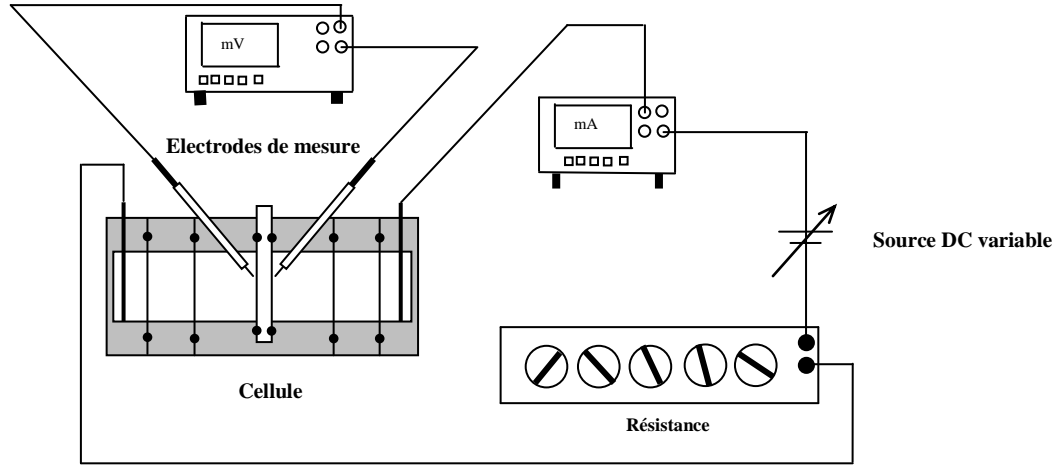


Figure 15 : Dispositif expérimental pour la mesure du courant limite de diffusion.

III.4. Nombre de transport du contre-ion

Le nombre de transport t_i d'un ion i représente la fraction de courant I_i transportée par cet ion à travers l'échangeur, soit :

$$t_i = \frac{I_i}{\sum_i I_i} \quad \text{avec} \quad \sum_i t_i = 1 \quad (\text{II. 27})$$

Il mesure la différence de perméabilité entre les contre-ions et les co-ions, et donne donc une idée sur le rendement que nous pouvons obtenir lors des transferts sous champ électrique (comme en électrodialyse). Pour une membrane idéalement perméable, le nombre de transport des contre ions est égal à 1.

Un courant I_i créé par le déplacement d'un ion i de valence z_i , à la concentration C_i et soumis à un gradient de potentiel de champ électrique $\frac{d\phi}{dx}$ est donné par [9] :

$$I_i = -\frac{F^2}{RT} D_i z_i^2 C_i \frac{d\phi}{dx} \quad (\text{II. 28})$$

où F est la constante de Faraday ($96485 \text{ C. mol}^{-1}$) et D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i .

Dans un milieu contenant k ions notés 1, 2, 3, ..., k , le nombre de transport d'un ion i est donné par la relation :

$$t_i = \frac{D_i z_i^2 C_i}{\sum_{i=1}^k D_i z_i^2 C_i} \quad (\text{II. 29})$$

Nous remarquons aussi que : $\sum_i t_i = 1$ et $t_i \leq 1$.

III.4.1. Méthodes de mesure

La détermination du nombre de transport d'un contre-ion dans une membrane peut s'effectuer selon différentes méthodes dérivant toutes de deux méthodes principales connues sous les noms de «HITTORF» et de la «pile de concentration».

III.4.1.1. Méthode de Hittorf

La méthode de Hittorf est directement basée sur les définitions précédentes. Elle consiste à mesurer le flux d'ions J_i sous l'effet d'un courant électrique I injecté [9,67,68].

Dans ce cas :

$$t_i = \frac{z_i F J_i}{I} \quad (\text{II. 30})$$

Le nombre de transport correspondant à cette méthode est appelé nombre de transport vrai [14] ou dynamique [69] car il inclut le transfert de l'eau. Cette méthode est la méthode théorique la plus simple pour évaluer le nombre de transport dans les solutions d'électrolyte. Son application aux membranes échangeuses d'ions entraîne cependant quelques difficultés expérimentales.

Le principe de la mesure consiste à faire passer une quantité d'électricité connue à travers une cellule contenant la membrane séparant deux compartiments remplis d'un même électrolyte, à la même concentration initiale. La variation de concentration ΔC à travers une membrane de surface S , dans un compartiment de cellule de volume V est mesurée au bout d'un temps t donné en utilisant les méthodes analytiques usuelles (figure 16 et tableau 1). Le nombre de transport est ensuite calculé à partir de la définition précédente, soit :

$$t_i = \frac{z_i F J_i}{I} = \frac{z_i F V \Delta C}{I S t} \quad (\text{II. 31})$$

Où le volume est supposé être constant (flux électro-osmotique négligeable).

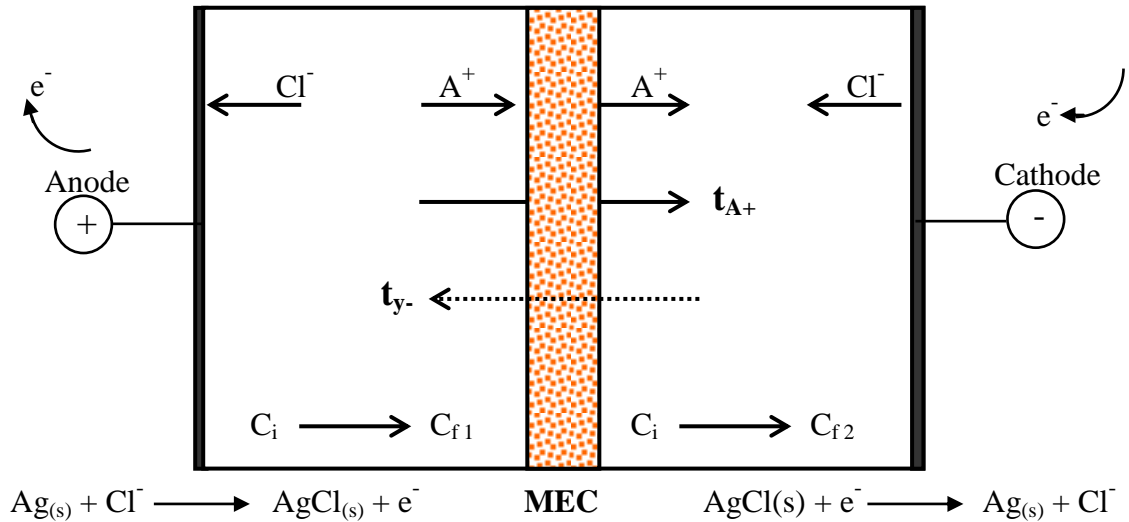


Figure 16 : Détermination du nombre de transport par la méthode de Hittorf.

Tableau 1: Bilan de matière pour le passage d'un Faraday dans le cas de la méthode de Hittorf.

	Compartiment anodique	Compartiment cathodique
Apparaît	$t_{Cl^-} Cl^-$ (qui traversent la membrane)	$t_{A^+} A^+$ (qui traversent la membrane) $1 Cl^-$ (à l'électrode)
Disparaît	$t_{A^+} A^+$ (qui traversent la membrane) $1 Cl^-$ (à l'électrode)	$t_{Cl^-} Cl^-$ (qui traversent la membrane)
Bilan	Il a disparu : $(1 - t_{Cl^-}) Cl^- + t_{A^+} A^+$ Soit $t_{A^+} Cl^-$ et $t_{A^+} A^+$	Il est apparu : $(1 - t_{Cl^-}) Cl^- + t_{A^+} A^+$ Soit $t_{A^+} Cl^-$ et $t_{A^+} A^+$

III.4.1.2. Méthode de la « Pile de concentration »

La méthode dite de la « pile de concentration » est une méthode indirecte. On mesure une différence de potentiel (ΔU) qui apparaît de part et d'autre de la membrane sous l'effet d'un gradient de concentration, puis on calcule le potentiel de Nernst (E^0) ; de ces deux valeurs est déduit le nombre de transport apparent du contre-ion [19]. Ce nombre de transport est dit apparent [9] ou statique [69] car il ne prend pas en compte la contribution du transfert d'eau :

$$t_i = \frac{\Delta U}{2 E^0} \quad (\text{II. 32})$$

Le principe de cette méthode est de mesurer la différence de potentiel entre deux solutions

d'activités différentes (a') et (a'') séparées par une membrane échangeuse d'ions à l'aide de deux électrodes, d'où le nom de la méthode. Contrairement à la méthode de Hittorf, la mesure du potentiel n'est pas tirée directement de la définition du nombre de transport ; par contre elle ne nécessite pas d'opérations complémentaires de dosage.

Pour mesurer le nombre de transport, il faut utiliser des équations qui permettent de passer de la mesure du potentiel au nombre de transport. Ces équations vont permettre d'établir les conditions expérimentales et les hypothèses associées mais aussi de mettre en évidence la différence entre les nombres de transport mesurés par les deux méthodes.

III.4.1.3. Potentiel de membrane : définition et origine

Considérons une phase aqueuse dans laquelle existe un gradient de concentration d'un électrolyte A^+Y^- ; ces ions vont diffuser de la région la plus concentrée vers la région la plus diluée sous l'effet de leurs gradients chimiques. Les ions A^+ et Y^- ne possèdent pas forcément la même mobilité, d'où l'apparition d'une dissymétrie locale des charges électriques qui, bien qu'extrêmement faible, donne naissance à une différence de potentiel électrique appelée potentiel de diffusion. Le champ électrique ainsi créé exerce son action sur les deux ions, il freine le plus rapide et accélère le plus lent jusqu'à ce que les deux vitesses deviennent identiques. En supposant que le cation A^+ est plus mobile que l'anion Y^- , le phénomène peut être schématisé par la figure 17.

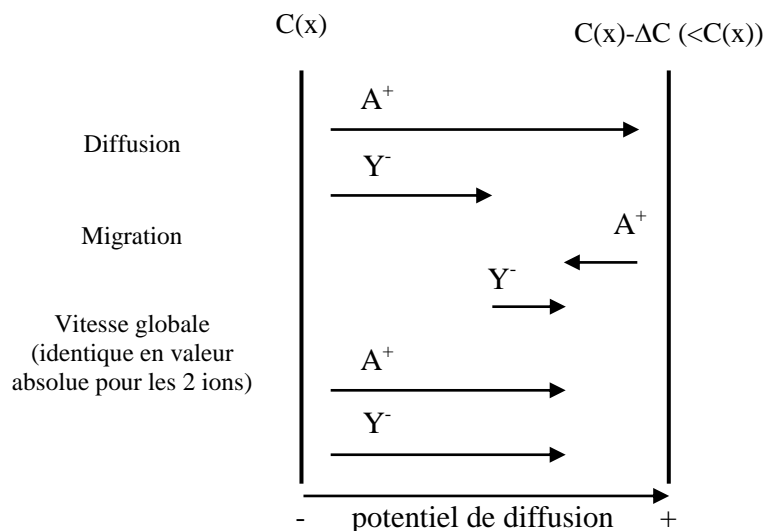


Figure 17 : Mécanisme de diffusion ionique.

Le même phénomène intervient à l'intérieur d'une membrane échangeuse d'ions non idéale car le co-ion et le contre-ion y ont aussi des mobilités différentes. Dans ce cas, il faut encore ajouter les

phénomènes d'interfaces qui sont à l'origine de l'exclusion et du potentiel de Donnan. Enfin, il faudra aussi tenir compte des électrodes employées dans le système de mesure. La membrane, ses deux solutions d'équilibrage et le système d'électrodes constituent donc une pile électrochimique complexe que nous schématisons sur la figure 18.

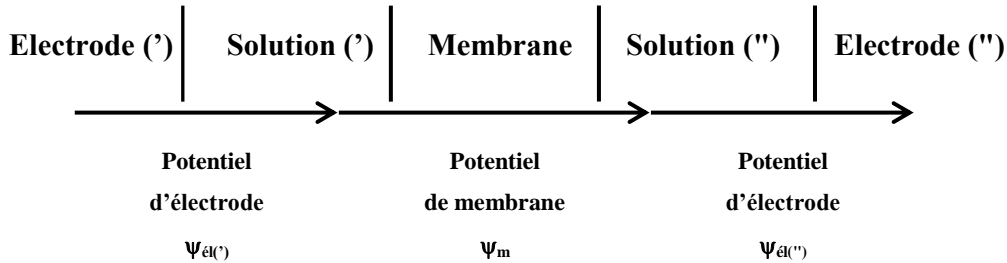


Figure 18 : Pile électrochimique du système étudié.

III.4.2. Calcul du nombre de transport

La détermination du nombre de transport peut se faire selon différentes méthodes dérivant toutes de deux méthodes principales décrites précédemment: « Hittorf » et « pile de concentration ».

Lteif et coll. [70] ont comparé ces deux méthodes communes pour mesurer le nombre de transport du contre-ion: la méthode de Hittorf et la méthode de la cellule de concentration. L'avantage de la première, c'est qu'elle est théoriquement la plus simple à évaluer le nombre de transport dans les solutions d'électrolyte et elle donne le nombre de transport véritable du contre-ion en tenant compte du transport de l'eau par osmose; néanmoins l'inconvénient est qu'elle est trop difficile à réaliser expérimentalement. Ainsi, ces auteurs ont montré que cette méthode peut être avantageusement remplacée par la méthode de la cellule de concentration surtout pour les MEIs homogènes.

La méthode de la pile de concentration nous permet de déterminer le nombre de transport pour deux concentrations différentes. Prigent [71,72] a mis au point une technique pour déterminer ce paramètre à concentration identique de part et d'autre de la membrane. Cette technique consiste à interpoler graphiquement les courbes de variation du nombre de transport en fonction d'une seule concentration alors que l'autre est maintenue constante. Cette méthode donne de bonnes valeurs du nombre de transport mais nous estimons que dans un premier temps nous pouvons nous contenter de la valeur de ce nombre de transport pour un gradient de concentration fixe et connu. Nous avons choisi pour notre partie expérimentale de travailler avec la méthode de la pile de concentration et nous avons travaillé avec des

concentrations $C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_2 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; des valeurs assez « faibles » pour supposer que les coefficients d'activité sont égaux à un.

Il est alors nécessaire d'établir les équations qui permettent de passer de la mesure de la différence de potentiel au nombre de transport. Ces équations vont permettre de fixer les conditions expérimentales et les hypothèses associées pour déterminer cette grandeur.

▪ Potentiel de membrane

Le potentiel de membrane est la différence de potentiel électrique de deux solutions électrolytiques de concentrations différentes séparées par la membrane, mesurée pour un courant électrique nul.

Il existe différentes théories permettant de calculer le potentiel de membrane [73,74]. Certaines sont basées sur l'équation de Nernst-Planck et d'autres sur des équations phénoménologiques. Dans notre travail ne nous présentons que l'approche exploitant l'équation de Nernst-Planck qui permet d'avoir des équations relativement simples et ne nécessitant pas beaucoup de mesures intermédiaires.

a) Détermination du potentiel de membrane à partir de l'équation de Nernst-Planck.

L'équation du flux de Nernst-Planck a été formulée à la fin du XIX^{ème} siècle sur la base d'un modèle cinétique de l'électrodiffusion. Elle permet de résoudre des problèmes de transport en utilisant des grandeurs définies en milieu homogène. Pour établir cette équation, les électrochimistes considèrent que le transfert est simple, c'est-à-dire sans tenir compte des différences d'interactions entre les espèces mobiles.

Le flux J_i d'une espèce i de charge z_i , d'activité a_i , de concentration C_i , de mobilité u_i placé dans un champ de gradients de concentrations et de potentiel ψ est donné par :

$$\vec{J}_i = -D_i \overrightarrow{\text{grad}}(a_i) - F u_i z_i C_i \overrightarrow{\text{grad}}(\psi) \quad (\text{II. 33})$$

En utilisant la relation de Nernst-Einstein entre la mobilité u_i et le coefficient de diffusion D_i pour des solutions assez diluées :

$$D_i = RTu_i \quad (\text{II. 34})$$

nous obtenons :

$$\vec{J}_i = -D_i \left[\overrightarrow{\text{grad}}(a_i) + \frac{F}{RT} z_i C_i \overrightarrow{\text{grad}}(\psi) \right] \quad (\text{II. 35})$$

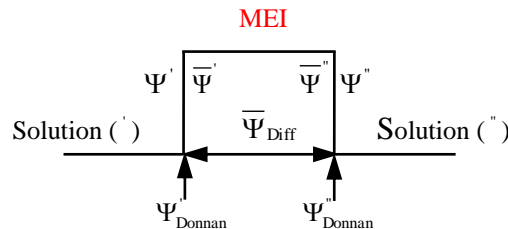
C'est sous cette dernière forme qu'est connue l'équation de flux de Nernst-Planck. Le premier terme de cette équation, qui correspond au déplacement de l'ion sous l'influence de son gradient de concentration, est appelé flux de diffusion, le deuxième, relatif au déplacement de l'ion sous l'influence d'un potentiel électrique est appelé flux d'électromigration. Dans le cas d'espèces neutres ($z_i = 0$), l'équation se réduit à la première loi de FICK : $\vec{J}_i = -D_i \overrightarrow{\text{grad}}(a_i)$. Notons que les limites de validité de cette équation ont été évoquées et analysées par Dammak [75,76].

Pour établir la relation liant le potentiel de membrane Ψ_m et le nombre de transport, l'équation de Nernst-Planck est la relation la plus utilisée. Un tel potentiel est composé de deux termes :

- le potentiel de diffusion entre les parois internes de la membrane dû au gradient interne de concentration de l'électrolyte utilisé,
- deux potentiels de Donnan aux interfaces membrane-solutions.

Helfferrich [9] a calculé les différents potentiels à partir de l'équation de Nernst-Planck avec les hypothèses simplificatrices suivantes :

1. la membrane contrôle le processus de diffusion,
2. la membrane ne contient que des co-ions, des contre-ions et des sites fixes,
3. les termes de pression sont négligeables,
4. pas de courant imposé (circuit ouvert),
5. le coefficient de diffusion dans la membrane, sa capacité d'échange ainsi que son coefficient de sélectivité sont constants,
6. le flux de solvant est nul à travers la membrane,
7. l'électroneutralité est préservée.



Il trouve l'expression suivante pour le potentiel de membrane Ψ_m , somme des deux termes cités ci-dessus :

$$\psi_m = -\frac{RT}{F} \left[(1 - 2 t_Y) \ln \left\{ \frac{a''_{\pm}}{a'_{\pm}} \right\} \right] \quad (\text{II. 36})$$

Cette équation a été vérifiée pour des membranes de types très différents: par Wong et Kwak [77] dans le cas d'une membrane poreuse d'acétate de cellulose, par Gnusin et coll. [78] dans le cas des membranes MK-40 et MA-40 et Jonsson et Benavente [79] dans le cas des membranes composites.

b) Evaluation des différences de potentiels d'électrodes

Aux potentiels de membrane viennent s'ajouter deux autres différences de potentiels: la différence ΔU des deux électrodes du fait qu'elles sont plongées dans deux solutions de concentrations différentes et leur différence d'asymétrie ΔU^0 une fois qu'elles sont placées dans une même solution.

Deux types d'électrodes sont habituellement utilisés :

- Les électrodes irréversibles comme les électrodes au calomel.
- Les électrodes réversibles comme les électrodes en Ag/AgCl.

Nous avons choisi d'utiliser ce dernier type d'électrodes pour notre partie expérimentale.

Pour une membrane échangeuse de cations, la différence de potentiel d'électrodes (ΔU) est donné par l'équation de Nernst plus un terme correctif dû à la différence de potentiel normal expérimental de chaque électrode ($\Delta U^0 = E''^o - E'^o$) appelé différence de potentiel d'asymétrie :

$$\Delta U = \Delta U^0 + \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{a'_{-}}{a''_{-}} \right\} \quad (\text{II. 37})$$

En ajoutant le potentiel de membrane, on obtient :

$$\Delta U = \Delta U^o + \frac{RT}{F} \left\{ \ln \left(\frac{a'_{-}}{a''_{-}} \right) - \ln \left(\frac{a''_{+}}{a'_{+}} \right) + 2 t_Y \ln \left(\frac{a''_{\pm}}{a'_{\pm}} \right) \right\} \quad (\text{II. 38})$$

$$\Delta U = \Delta U^o + 2 \frac{RT}{F} (1 - t_Y) \ln \left(\frac{a'_{\pm}}{a''_{\pm}} \right). \quad (\text{II. 39})$$

Soit

En posant $E^o = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a'_{\pm}}{a''_{\pm}} \right)$, le nombre de transport s'écrit :

$$t_A = \frac{\Delta U - \Delta U^\circ}{2 E^\circ} \quad (\text{II. 40})$$

Pour une membrane échangeuse d'anions on aura :

$$t_Y = \frac{2 E^\circ - (\Delta U - \Delta U^\circ)}{2 E^\circ} \quad (\text{II. 41})$$

Dans tous les cas :

- E° se calcule à partir des concentrations et des coefficients d'activités tabulés [70]
- ΔU et ΔU° sont directement mesurables.

III.4.3. Mesure du potentiel de membrane

III.4.3.1. Description du dispositif expérimental

L'étude bibliographique du potentiel de membrane fait apparaître que sa détermination expérimentale nécessite l'utilisation d'un montage expérimental (figure 19) constitué de ces différents éléments :

- Une cellule de mesure permettant l'insertion d'une membrane échangeuse d'ions entre deux solutions d'électrolyte à différentes concentrations.
- Un système d'agitation variable et efficace qui permet de modifier l'épaisseur des couches limites de diffusion, et même de réduire leur importance au minimum.
- Un système de renouvellement des deux solutions permettant de maintenir leurs concentrations constantes.
- Deux électrodes en Ag/AgCl pour mesurer la différence de potentiel entre les deux solutions.
- Un millivoltmètre de très haute impédance pour effectuer la mesure de la différence des potentiels électriques entre les deux électrodes.
- Un bac thermorégulé pour maintenir les solutions et l'ensemble du dispositif expérimental à 25,0°C.

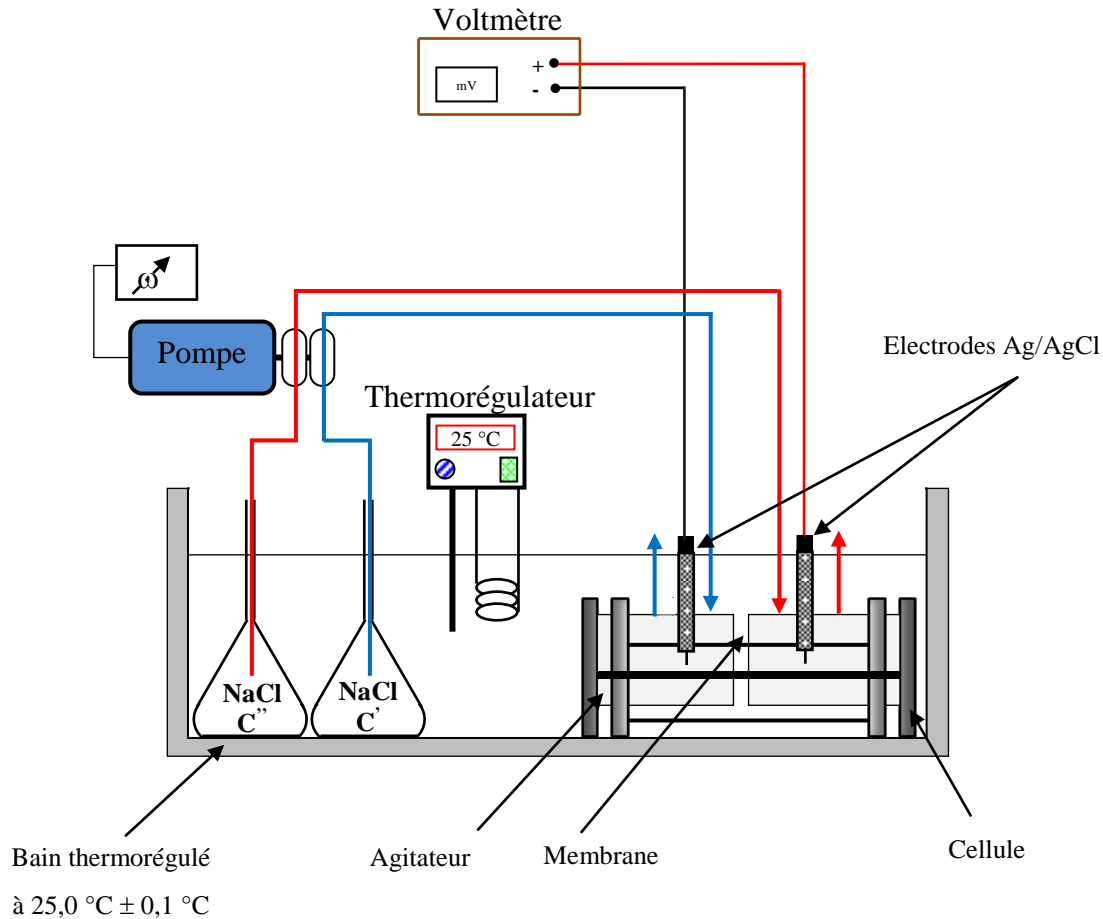


Figure 19 : Dispositif expérimental de la mesure du potentiel de membrane.

III.4.3.2. Description de la cellule et du système d'agitation

La cellule de mesure mise au point pour réaliser les différentes études effectuées dans notre laboratoire (figure 8) comme par exemple la perméabilité ionique membranaire [44], le potentiel bi-ionique [80], la dialyse ionique croisée [81], répond aux différents critères à satisfaire pour la présente étude.

III.4.3.3. Description du système de circulation des solutions

Les solutions sont placées dans des fioles jaugées qui, vu leur géométrie, limitent les pertes de solvant par évaporation et facilitent l'établissement de l'équilibre thermodynamique des solutions. La circulation de ces solutions dans les deux compartiments est assurée par une pompe péristaltique (*MASTERFLEX*, type *ML*) équipée de deux têtes identiques et commandée par un variateur de vitesse agissant sur son moteur. La circulation des fluides s'effectue dans les tuyaux souples (*TYGON 14*) commercialisés par la société *MASTERFLEX*.

Les débits volumiques Q_G et Q_D de solutions sortant respectivement des compartiments de gauche et de droite sont déterminés à l'aide d'une fiole de 100 mL et d'un chronomètre, en

mesurant le temps nécessaire pour remplir cette fiole. Cette méthode suppose que le flux volumique transmembranaire est infiniment petit devant le débit de solution imposé dans chaque compartiment. Bien que les têtes de la pompe alimentant les deux compartiments soient théoriquement identiques, nous avons remarqué une légère différence entre les débits des solutions circulant dans les deux compartiments. Elle est inhérente au principe de fonctionnement des pompes péristaltiques, ce qui a été vérifié sur des mesures de débit sans cellule. Comme variable représentative du débit moyen des solutions, nous avons utilisé la valeur Q (mL.h^{-1}), moyenne arithmétique des débits volumique mesurés respectivement dans les compartiments de la cellule : $Q = (Q_G + Q_D)/2$.

III.4.3.4. Protocole expérimental

Des essais déjà faits par Lteif [70] nous ont permis de dégager les principales conditions pour obtenir des mesures de potentiel de membrane reproductibles et de définir un protocole pour l'ensemble des mesures effectuées.

L'échantillon de membrane conditionné sous la forme ionique choisie est inséré dans la cellule ; cette dernière est assemblée à l'aide des tiges filetées puis placée dans son support qui reste toujours immergé dans le bain thermorégulé et qui la centre automatiquement par rapport aux deux blocs d'agitation. Les différentes séries de mesures sont ensuite réalisées sans démonter la membrane en opérant selon le cycle élémentaire suivant :

- Les deux solutions à étudier sont placées dans le bain thermorégulé. Pour augmenter la durée de vie des électrodes nous avons ajouté lors de la préparation des solutions quelques cristaux d'AgCl.
- Nous commençons par faire circuler de l'eau permutée dans les deux compartiments avec un débit Q de l'ordre de 600 mL.h^{-1} et ce pendant environ 15 minutes pour éliminer l'électrolyte résiduel contenu dans la membrane. La vitesse d'agitation est fixée à sa valeur maximale $\omega_{\text{max}} = 950 \text{ tpm}$.
- Lorsque la température des solutions, mesurée à l'aide d'un thermomètre sensible au 1/10 de degré, est de $25,0^\circ\text{C}$, les tuyaux d'alimentation et d'évacuation des solutions sont raccordés et la pompe péristaltique est mise en marche avec un débit choisi ($Q = 1300 \text{ mL.h}^{-1}$), jusqu'au remplissage des deux compartiments. La pompe est alors arrêtée et les tuyaux débranchés pour permettre de vider la cellule. Ces premiers volumes de solutions ayant servi au rinçage des deux compartiments ont permis à la membrane de se rapprocher

de son état d'équilibre.

- De nouveau, nous remettons en marche la pompe avec le débit choisi ($Q = 1303 \text{ mL.h}^{-1}$) ainsi que l'agitation magnétique ($\omega_{\max} = 950 \text{ tpm}$). Nous signalons que l'équilibre thermique est atteint rapidement du fait de la circulation dans les deux compartiments des solutions thermorégulées à $25,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Les bulles d'air contenues dans la cellule et dans les tuyaux sont soigneusement éliminées.
- Lorsque cette fem est stable (ce qui nécessite au maximum une vingtaine de minutes), nous la notons et nous procédons à la mesure du potentiel d'asymétrie des électrodes. A cette fin, nous effectuons deux mesures : la première en plaçant les deux électrodes dans la solution de concentration C_1 et la deuxième en les plaçant dans la solution de concentration C_2 ; le potentiel d'asymétrie ΔU^0 sera la valeur moyenne des deux mesures. Les deux solutions de concentrations C_1 et C_2 sont thermorégulées à $25,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ à l'aide d'un bécher à double paroi. La durée de stabilisation du potentiel d'asymétrie dépend de l'état des électrodes et de la concentration de la solution étudiée. Par ailleurs, il faut noter que dans notre cas les ΔU^0 mesurées à C_1 et C_2 étaient très proches de zéro.
- La valeur stable de la fem et du potentiel d'asymétrie nous permettent de déterminer le potentiel de membrane et par suite de calculer le nombre de transport.

Ce paramètre se calcule d'après les équations du potentiel établies dans le paragraphe III.4.2.

Membrane	Nombre de transport
MEC	$t_A = \frac{\Delta U - \Delta U^0}{2E^0}$
MEA	$t_Y = 1 - \frac{\Delta U - \Delta U^0}{2E^0}$

Où ΔU est le potentiel mesuré aux bornes des électrodes plongeant dans la solution contenue dans chaque demi-cellule, ΔU^0 est la valeur moyenne du potentiel d'asymétrie des électrodes obtenue en plongeant les électrodes d'une part dans la solution de concentration C_1 et d'autre part dans la solution de concentration C_2 et E_0 est le potentiel de référence calculé selon la relation suivante (II.42):

$$E^0 = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\pm}'}{a_{\pm}''} \right) \quad (\text{II. 42})$$

R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T est la température (298 K), F est la constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}), a_{\pm}' et a_{\pm}'' sont les activités de chacune des deux solutions données: $a = C.\gamma$

Avec C la concentration en mol.L^{-1} et γ le coefficient d'activité.

III.5. Essai de traction

III.5.1. Définition et principe

L'essai de traction est une méthode couramment utilisée en sciences des matériaux pour caractériser le comportement d'un matériau soumis à une charge axiale d'étirage.

Il sert à déterminer les principales caractéristiques mécaniques telles que le module d'élasticité, la limite d'élasticité, la résistance à la rupture, l'allongement après rupture et le coefficient de striction (figure 20). Dans la recherche on l'applique pour la caractérisation de nouveaux matériaux et dans l'industrie pour les contrôles périodiques servant à surveiller la qualité des alliages, des polymères et des céramiques.

Un échantillon de géométrie rectangulaire (figure 21) est encastré à ses deux extrémités dans les mors d'une machine de traction. L'un de ses mors, fixe, est relié à un système dynamométrique par une rotule, de telle sorte que l'axe des efforts appliqués soit confondu avec celui de l'échantillon. L'autre mors, mobile, est relié à un système d'entraînement à vitesse de déplacement imposée.

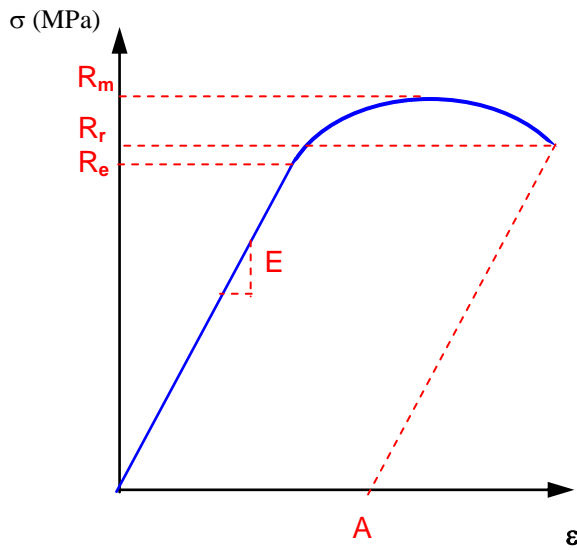


Figure 20 : Diagramme contrainte déformation.

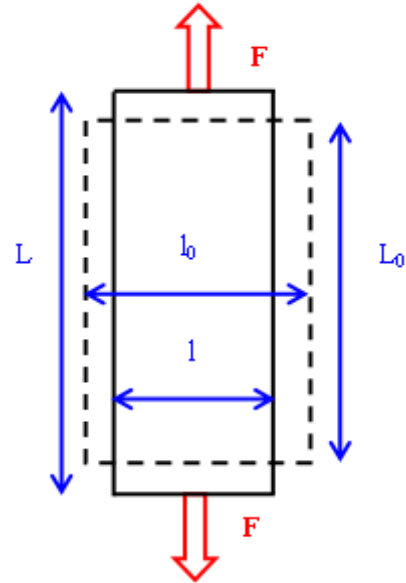


Figure 21 : Allongement en traction.

L'échantillon au repos présente une longueur initiale L_0 , une épaisseur e_0 et une largeur initiale l_0 . Lorsque les efforts sont appliqués axialement, une déformation est constatée suivant la longueur L , tandis que sa largeur, l , diminue (Figure 21).

La contrainte conventionnelle σ est donnée par l'équation (II.43):

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (\text{II. 43})$$

F est la force par unité de surface de la section initiale S_0 de l'échantillon.

Un certain nombre de paramètres caractéristiques du matériau sont déterminés à partir d'une courbe contrainte – déformation $\sigma = f(\varepsilon)$ telle que celle représentée à la figure 20.

- σ est la contrainte (N.mm^{-2} ou MPa).
- ε est l'allongement relatif (adimensionnel).
- E est le module de Young (N.mm^{-2} ou MPa).
- R_e la limite d'élasticité.
- A l'allongement à la rupture.
- R_m résistance à la traction.
- R_r contrainte à la rupture.

A partir du déplacement de la travée, on calcule la déformation conventionnelle (II.44):

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (\text{II. 44})$$

L'essai s'arrête à la rupture de l'échantillon. Dans la première partie de la courbe, nous observons une variation linéaire de σ en fonction de ε , il s'agit là d'un comportement élastique décrit par la loi de Hooke.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (\text{II. 45})$$

III.5.2. Description expérimentale

Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à deux grandeurs principales, R_m et E . La première donne la contrainte maximale que peut supporter un échantillon de MEI avant de basculer dans la zone de striction qui se termine par la rupture complète de l'éprouvette, et la seconde donne la capacité de cet échantillon à se déformer d'une manière élastique (réversible).

Cet essai a été effectué avec une machine de traction modèle LLOYD *instruments LR10K* (figure 22) et consiste à placer une languette du matériau à étudier (MEI neuve ou usagée) entre les mâchoires de la machine qui tire sur cette languette jusqu'à sa rupture. Ce système étant lié à un ordinateur qui enregistre l'allongement et la force appliquée, et qui le convertit ensuite en déformation et contrainte. La vitesse de déformation était fixée à 2 mm/min (la valeur la plus faible autorisée par la machine).

Donc nous obtenons à la fin une courbe $\sigma = f(\varepsilon)$ à partir de laquelle nous déterminons le module d'Young et la résistance à la traction du polymère constituant la membrane étudiée.

Les échantillons utilisés étaient humides et conditionnés selon la norme française décrite au début de ce chapitre : les MECs ont été équilibrées dans du NaCl 0,1 M et les MEAs dans du HCl 0,1 M. L'échantillon est retiré de sa solution d'équilibrage puis essuyé avec du papier filtre afin juste d'éliminer l'excès de l'électrolyte.

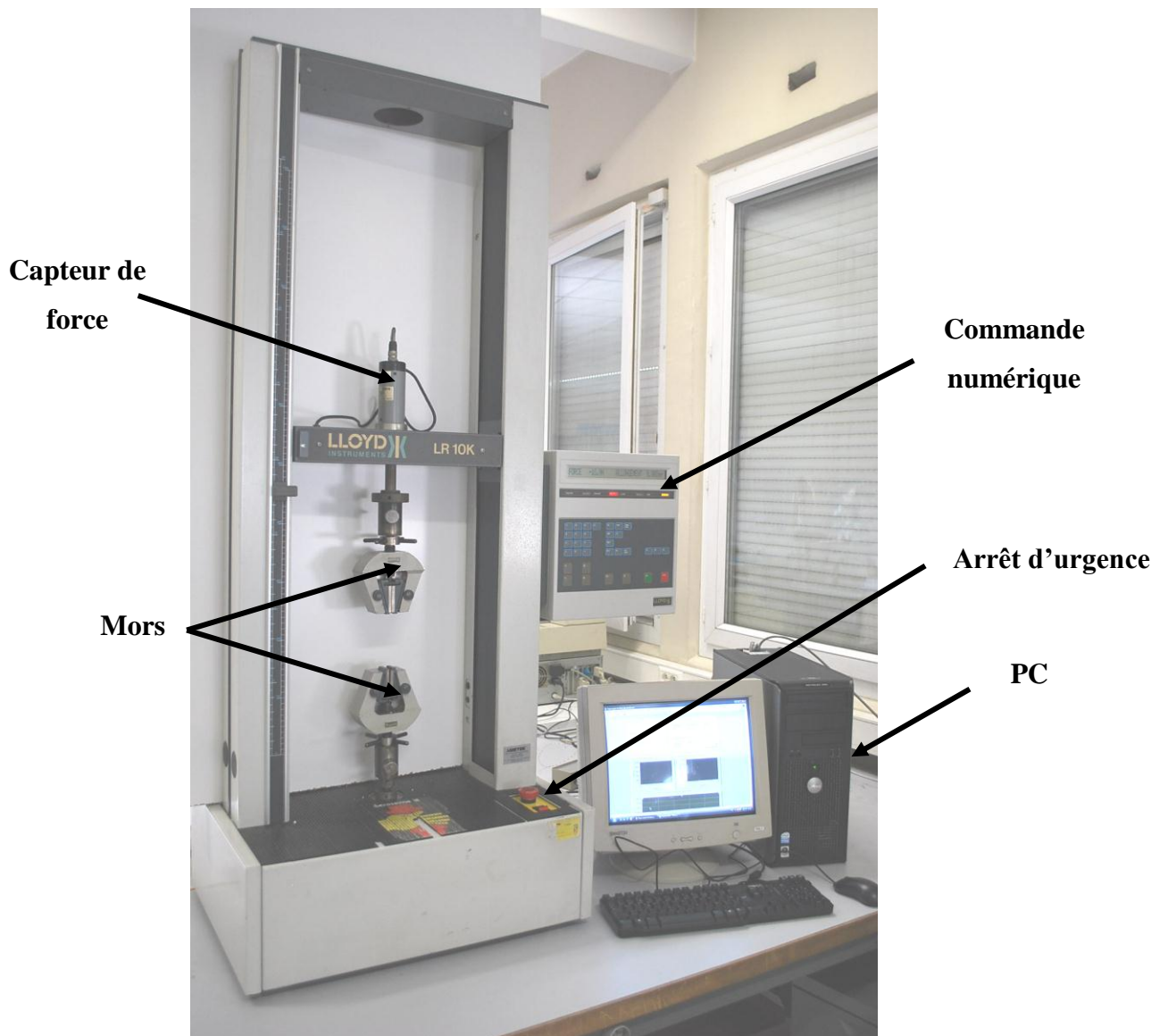


Figure 22 : Machine d'essai de traction utilisée.

IV. LES PRINCIPALES GRANDEURS DE LA CARACTERISATION STRUCTURALE DES MEIs

Les outils de caractérisation structurale des MEIs sont régulièrement utilisés dans l'étude des phénomènes de colmatage et de vieillissement.

IV.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

IV.1.1. Définition et principe

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [82-87]. L'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupe », sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. La théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force [87-91]. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions [92-99].

L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du moyen infrarouge ($2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré.

Par convention, les spectres infrarouges obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en

longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en cm^{-1} : $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\text{m})}$

La technique la plus souvent utilisée en IR est celle en transmission dont le principe est détaillé par la figure 23. On définit $I_{\text{source}}(x)$ comme l'intensité globale émise par la source et $I(x)$ comme l'intensité transmise après passage à travers l'échantillon. Enfin, $I_0(x)$ est défini comme l'intensité transmise au détecteur après passage dans le spectromètre sans

l'échantillon (souvent défini comme la référence).

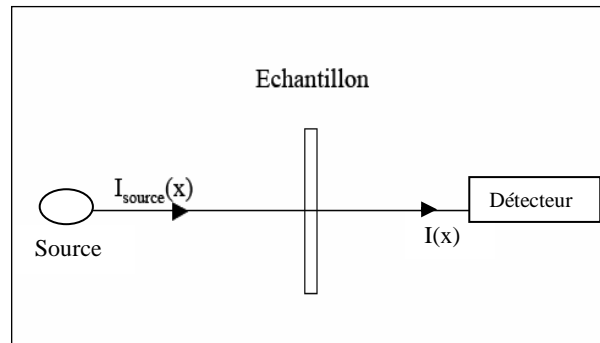


Figure 23 : Principe de la transmission.

Dans l'appareil de la figure 24, l'échantillon est placé sur un cristal transparent en infrarouge mais d'indice de réfraction élevé (diamant) appelé élément à réflexion interne. $I_{source}(x)$ est l'intensité globale émise par la source et $I(x)$ est l'intensité après réflexion sur l'échantillon. En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR initial traverse le cristal (diamant dans l'exemple) et subit une réflexion totale à l'interface cristal-échantillon puis est dirigé vers le détecteur [95].

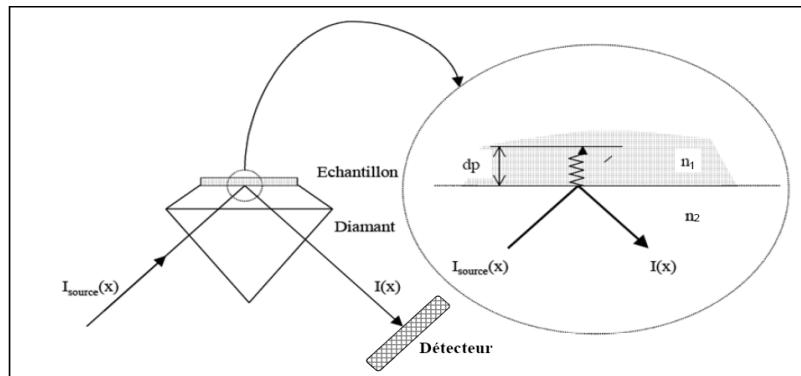


Figure 24 : Principe de la réflexion totale atténuée (ATR) sur diamant.

Cette méthode présente le principal avantage de minimiser les phénomènes d'atténuation du faisceau ou les difficultés de transmission.

Étant donné l'information apportée concernant la structure chimique et structurale des surfaces [102], cette méthode d'analyse a été utilisée pour de multiples applications, parmi lesquelles:

- L'étude du colmatage sur des membranes de microfiltration ou d'ultrafiltration par des matières organiques [103,104].

- La caractérisation chimique et l'analyse de surface des membranes d'ED lors des études de synthèse et greffage [104,105].
- La détection de l'adsorption et du colmatage de protéine sur des membranes d'ultrafiltration [101,106] ou échangeuses d'ions [107].

Cette dernière application est possible grâce à des bandes spécifiques d'absorption en infrarouge :

- La bande amide I (1650 cm^{-1}) à partir de la vibration des C=O des groupes peptidiques.
- La bande amide II (1540 cm^{-1}) est caractéristique de la rotation des groupes NH dans le plan et de l'élongation des C-N des chaînes polypeptidiques.

IV.1.2. Protocole expérimental

Les spectres infrarouge à Transformé de Fourier ont été réalisés sur un spectromètre *Brucker Tensor 27 DTGS* en mode transmission et en mode réflexion totale atténuée (ATR). Il ont été enregistrés entre 4000 et 450 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} en considérant une moyenne de 15 balayages et de 32 balayages consécutifs pour chaque mode respectivement.

Pour les deux types de spectres les échantillons de membranes ont été séchés sous vide sur une plaque chauffante à $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour évaporer le solvant.

Pour les spectres effectués en mode transmission, on a procédé à la préparation de pastilles de KBr. Ce dernier a été aussi séché et conservé sous la cloche avec du P_2O_5 .

La préparation des pastilles consiste à broyer les membranes à l'aide d'un cryobroyeur (référence *FREEZER/MILL 6750*). Cela est effectué en deux cycles, durant chacun 2 minutes. Ensuite, 2 mg de l'échantillon broyé sont mélangés avec 200 mg de bromure de potassium (KBr) et 0,1 mg de ferrocyanure ferrique dans un mortier en agate et broyés ensemble pendant 5 minutes. Le KBr qui est un halogénure des métaux alcalins, est utilisé comme un support transparent en infrarouge puisqu'il a la propriété de former un verre transparent sous haute pression ($7000\text{-}10000\text{ bar}$) et il est transparent jusqu'à 400 cm^{-1} (KBr est hygroscopique).

Une presse hydraulique est utilisée pour former la pastille (5000 à 6000 psi). Le mélange déjà broyé sera placé dans un moule qui sera à son tour placé entre deux pastilles métalliques tenues dans le cylindre. L'évacuation de l'air est effectuée par la connexion latérale, ce qui est nécessaire pour éviter l'inclusion de bulles qui provoqueraient la cristallisation du KBr.

IV.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

IV.2.1. Principe du MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy*) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière (figure 25). Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface.

Nous ne décrivons pas ici le fonctionnement détaillé du microscope. Seules certaines notions seront rappelées.

Notons qu'un microscope se compose essentiellement :

- D'un canon à électrons.
- D'un système de lentilles et de diaphragmes.
- D'un système de détecteurs d'électrons.

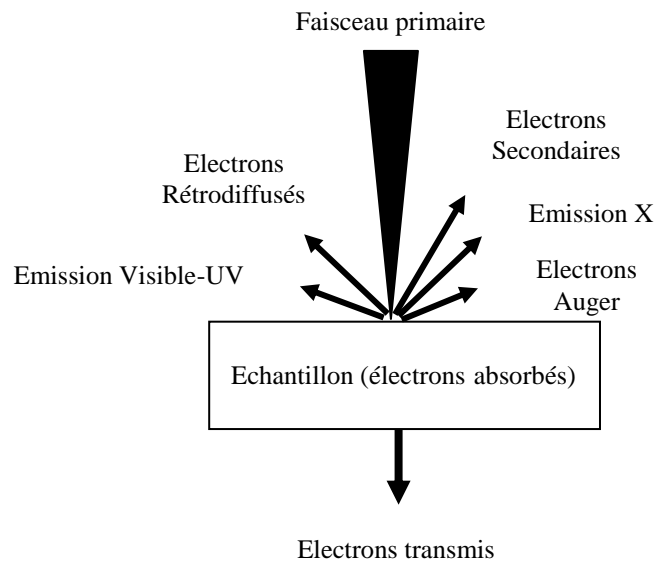


Figure 25 : Schéma simplifié des interactions électron- matière.

Le MEB permet d'obtenir des informations sur la morphologie (géométrie et taille) des éventuels défauts sur la surface ou dans la tranche des membranes échangeuses d'ions ainsi que les différences qui se sont produites entre les MEIs neuves et usagées après deux ans dans un procédé d'électrodialyse.

Cette technique permet également la description morphologique des dépôts de surface, notamment sur des membranes échangeuses d'ions [108-110]. La microscopie électronique à balayage peut être couplée à un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) et permettra l'identification des éléments présents sur la zone analysée tout en donnant leurs répartitions géométriques dans cette zone.

IV.2.2. Description du dispositif expérimental

L'appareil utilisé est un LEO modèle 1530, commercialisé par LEO Microscopie Électronique®. Le mode In Lens a été utilisé. Il s'agit d'un détecteur d'électrons secondaires situé au-dessus de la lentille objectif et qui permet ainsi d'obtenir des observations avec une excellente résolution (de l'ordre du nanomètre).



Figure 26 : Photo du microscope électronique à balayage utilisé.

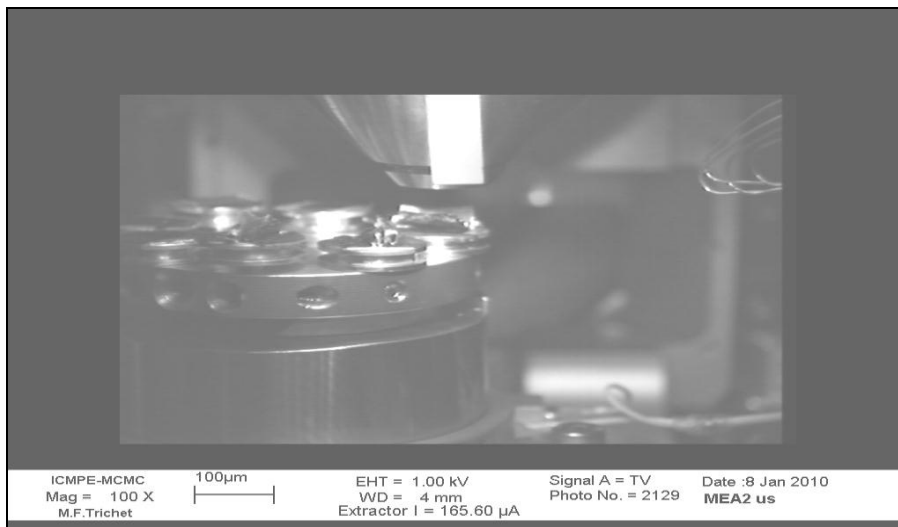


Figure 27 : Photo de la chambre du MEB.

a) Préparation des échantillons

De petits échantillons sont découpés ($5 \times 4 \text{ mm}^2$) et séchés à 40°C sous vide. Ensuite, les échantillons qui seront observés en coupe transversale seront plongés dans de l'azote liquide puis brisés afin d'obtenir une section franche de la membrane.

La figure 28 représente un support métallique sur lequel est monté l'échantillon. La membrane est fixée sur un porte-échantillon à l'aide d'un ruban adhésif en carbone, afin d'assurer un contact électrique entre les deux parties.

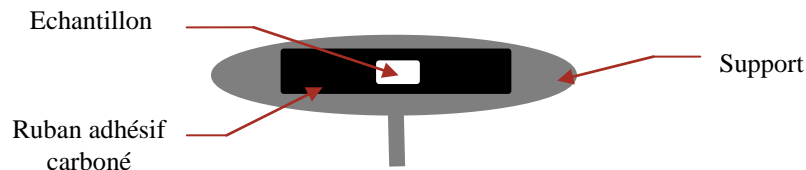


Figure 28 : Schéma simplifié d'un échantillon préparé pour le MEB.

Les membranes échangeuses d'ions étant à base de polymères, une étape de métallisation est ensuite nécessaire afin d'assurer une dissipation des charges de surface. Ainsi, les échantillons sont recouverts d'une couche (3 nm) continue et conductrice de l'alliage métallique platine/palladium déposée à l'aide d'un métalliseur à pulvérisation cathodique¹ hautes performances (Cressington série 208) sous gaz résiduel d'argon (pression = 0,02 bar, intensité = 80 mA).

b) Réglages de l'instrument

- La tension d'accélération appliquée n'a pas dépassé 3 keV afin de réduire au maximum les phénomènes de charge, et les grandissements sont choisis pour être identiques pour tous les échantillons afin de pouvoir les comparer entre eux.
- La distance de travail qui doit être courte est fixée à 5 mm.
- L'ouverture du diaphragme est fixée à $30 \mu\text{m}$: plus il est petit, plus la profondeur de champ est faible et donc la définition amoindrie.

¹ Cette technique consiste à déposer sur l'échantillon des atomes arrachés à un morceau de métal par de l'argon ionisé dans une enceinte à vide partiel.

c) Observation de l'échantillon

De nombreuses précautions sont à prendre :

- Observer les zones fonctionnelles c'est-à-dire relatives aux sites fonctionnels et éviter les trames.
- Pour enregistrer une image, il est d'usage d'utiliser une vitesse lente car la définition de l'image est meilleure. Or, le faisceau d'électrons endommage l'échantillon si le temps d'exposition est trop important. En effet, lorsque l'on travaille avec des vitesses lentes on constate des problèmes d'accumulation de charge (les électrons incidents sont trop nombreux) qui conduisent à un « marquage » de l'échantillon. Le balayage rapide a été privilégié : l'image, moyennée en pixel, est certes bruitée mais de meilleure qualité que celles prises en balayage lent.
- Le temps d'observation même très court d'une même zone est limité à cause de la sensibilité de l'échantillon à l'échauffement.

IV.3. Spectroscopie de dispersion d'énergie par rayons X (EDS)

IV.3.1. Définition et principe

L'analyse élémentaire par la spectroscopie de dispersion d'énergie par rayons X (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) est une technique reposant sur le balayage de surface par des rayons X et permettant d'identifier différents éléments sur une image prise au MEB. La profondeur de champ des images d'électrons secondaires permet la représentation de surfaces (poudres, surfaces métalliques) et les images d'électrons rétrodiffusés permettent d'obtenir un contraste de numéro atomique et cristallographique selon l'état de la surface. Cette technique permet non seulement de voir l'emplacement des éléments qui constituent un éventuel dépôt, mais également de quantifier chaque élément (pourcentage atomique par élément). Cette technique permet d'analyser des éléments allant du carbone à l'uranium dans une limite de détection proche de 1%.

Cette technique présente l'intérêt de pouvoir détecter d'éventuelles différences dans la composition du colmatage. Cette technique a été souvent utilisée pour l'étude du colmatage minéral de membranes échangeuses d'ions [111-113].

IV.3.2. Description expérimentale

Le système de microanalyse EDS utilisé est un système *Imix de la société PGT* (Princeton Gamma Tech), fourni par la société Synergie4. Le détecteur X est une diode au germanium intrinsèque de 10 mm², assurant une bonne résolution en énergie : 115 eV pour la raie K α du manganèse.

Elle permet des analyses ponctuelles avec une résolution spatiale de l'ordre de 1 mm³. Elle est qualitative et quantitative.

La vitesse d'accélération est fixée à 10 KeV, qui est une énergie suffisante pour détecter les principaux éléments (C, N, S...) constituant la membrane.

La distance de travail est imposée par le microscope. L'échantillon doit être placé au point de convergence de l'axe optique du microscope et de l'axe de la diode.

Les spectres obtenus en fin de mesure nous indiquent les différents éléments présents dans notre échantillon de membrane.

Conclusion

Mieux connaître les causes et conséquences du vieillissement des MEIs suite à une utilisation dans un procédé membranaire nécessite forcément une étude comparative et élargie de l'état et du comportement d'échantillons neufs et d'autres usagés. A ce stade de l'étude, toute information qui peut être recueillie est intéressante pour atteindre notre objectif. C'est pour cette raison que dans le cadre de cette étude exploratrice, nous avons eu recours à des techniques diversifiées et précises, certaines sont spécifiques à l'étude de l'état de surface ou de la masse de l'échantillon, et d'autres à leurs comportements physico-chimiques globaux en l'absence ou en présence de forces de transport.

Références bibliographiques

- [1] Y. Mizutani, Structure of ion exchange membranes. *J. Membr. Sci.*, 49, 121-144 (1990).
- [2] H. Strathmann, Ion-exchange membrane separation process, *Membr. Sci. Techno. Series*, 9 (2004).
- [3] T.A. Zawodzinski, C. Derouin, Water uptake by and transport through Nafion 117 membrane, *J. Electrochemical Society*, 140, 1041 (1993).
- [4] A. Narebska, S. Koter, Permselectivity of ion-exchange membranes in operating systems, Irreversible thermodynamics treatment. *Electrochimica Acta*, 38, 815 (1993).
- [5] P. Schaetzel, J.F. Dufeu, B. Auclair, Détermination de la conductivité de membranes échangeuses d'ion carboxylique, *C.R. Academie des sciences de PARIS*, 1982.
- [6] AFNOR, Séparation d'ions en phase liquide, Membranes polymères échangeuses d'ions, NF X 45-200 (1995).
- [7] M. Pontié, C. Larchet, *Les Cahiers de CFM N°4, membranes et Electrochimie*, Juillet 2008.
- [8] I. Manuel, Adoucissement des eaux par dialyse ionique croisée, DEA, 1998, Université PARIS XII-Val de Marne.
- [9] F. Helfferich, *Ions exchange*, New York: McGraw-Hill, 1962.
- [10] M. D. Reboiras, Electrochemical properties of cellulosic ion-exchange membranes II. Transport numbers of ions and electro-osmotic flow, *J. Memb. Sci.*, 109, 55 (1996).
- [11] R. Parsons, *Handbook of Electrochemical Constants*, Butterworths, London, (1959).
- [12] N. Lakshminarayanaiah, *Transport phenomena in membrane*, Acd. Press, New York, (1969).
- [13] T. Kawahara, Industrial applications of ion exchange membranes, *Desalination and water Reuse*, 2, 26 (1995).
- [14] C. Gavach, Electrodialyse. In G. Daufin, F. René, P. Aimar (Eds.), *Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire*, France: Lavoisier Tec and Doc., 86-96 (1998).
- [15] R. Lteif, L. Dammak, C. Larchet, B. Auclair, Conductivité électrique membranaire : étude de l'effet de la concentration, de la nature de l'électrolyte et de la structure membranaire, *Eur. Polym. J.*, 35, 1187-1195 (1999).
- [16] E. Da Silva, G. Pourcelly, M. Métayer, Elaboration and characterisation of ion-exchange films used in the fabrication of bipolar membranes, *J. Membr. Sci.*, 227, 95-111 (2003).
- [17] E. Legros, Confrontations de plusieurs méthodes de mesure de la conductivité électrique membranaire, Rapport de DEA, Université Paris VI (2000).
- [18] R. A. Robinson, R. H. Stokes, *Electrolyte solutions*, Butterworths (1959).
- [19] K. Poilbout, Etude des coefficients d'affinité et des conductivités électriques des membranes échangeuses d'ions, Rapport de DEA, Université de Paris VI (1998).
- [20] R. Beslau, I.F. Miller. *Ind. Eng. Chim. Fundam.*, 10, 554 (1971).
- [21] K. S. Spiegler, *J. Electrochem. Soc.*, 100, 303 (1953).
- [22] R. Lteif, Exploitation et corrélation entre les différentes grandeurs caractéristiques d'une membrane échangeuse d'ions, PhD Thèse de l'Université Paris XII-Val de Marne (1998).
- [23] S. Nouri, L. Dammak, G. Bulvestre, B. Auclair, Comparaison of three methods for the determination of the electrical conductivity of ion-exchange polymers, *Eur. Polym. J.*, 38, 1907 (2002).
- [24] N.N. Belaïd, Caractérisation d'une membrane échangeuse d'ions par l'étude de sa conductivité, PhD Thèse de l'Université Paris XII- Val de Marne (1993).
- [25] J. F. Zemaitis, D. M. Clark, M. Rafal, N. C. Scrivner, *Handbook of aqueous Electrolyte Thermodynamics: Theory and application*, Design Institute for Physical Property Data, New York (1986).
- [26] V.I. Zabolotsky, V.V. Nikonenko, Transport d'ions dans les membranes (En Russe), Nauka (Science), Moscow, 392 (1996).
- [27] V. Turreuil, Rpport de DEA de l'université paris VI (1995).
- [28] G. Jonsson, J. Benavente, Determination of some transport coefficients for the skin and porous layer of a composite. *J. Membr. Sci.*, 69, 29-42 (1992).
- [29] P. Meares, A. H. Sutton, Electrical transport phenomena in a cation-exchange membrane: I. The determination of transport numbers and the ratios of tracer fluxes. *Colloid Interface Sci.*, 28, 118 (1968).
- [30] H. L. Yeager, A. steck, Cation and Water Diffusion in Nafion Ion Exchange Membranes: Influence of Polymer Structure, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 1880 (1981).
- [31] A. A. Gronowski, M. Jiang, H. L. Yeager, G. Wu, A. Eisenberg, Structure and properties of hydrocarbon ionomer membranes. 1.: Poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid). *J. Membr. Sci.*, 82, 83 (1993).
- [32] A. Fares, J. Sandeaux, R. Sandeaux, C. Gavach, Transport properties of electrodialysis membranes in the presence of arginine II. Competition between the electrotransport of organic and inorganic ions through a cation exchange membrane in an aqueous solution of arginine chlorhydrate and sodium chloride, *J.*

- Membr. Sci., 89, 83 (1994).
- [33] H. L. Yeager, B. Kipling, R. L. Dotson, Sodium ion diffusion in Nafion ion exchange membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 127, 303 (1980).
- [34] J. Sandeaux, R. Sandeaux, C. Gavach, *J. Membr. Sci.*, 82, 83 (1993).
- [35] G. Pourcelly, P. Sistat, A. Chapotot, C. Gavach, V. V. Nikonenko, Self diffusion and conductivity in Nafion® membranes in contact with NaCl + CaCl₂ solutions, *J. Membr. Sci.*, 110 (1996) 69.
- [36] N. P. Gnusin, N. P. Berezina, O. A. Dyomina, N. A. Kononenko, Physico-chemical principles of testing ion-exchange membranes, *Elektrokhimiya. Russ. J. Electrochem.*, 32, 173 (1996).
- [37] A. Elmidaoui, J. Molenat, C. Gavach, Competitive diffusion of hydrochloric acid and sodium chloride through an acid dialysis membrane, *J. Membr. Sci.*, 55, 79 (1991).
- [38] H. Miyoshi, T. Fukumoto, T. Kataoka, An equation for estimating the diffusion coefficient of electrolytes in ion exchange membranes, *Desalination*, 48, 43 (1983).
- [39] D. G. Mita, S. Rossi, U. Bencivenga, N. Pagliuca, A. D'Acunto, F. Peluso, F. S. Gaeta, Matter transport due to concentration gradients in unselective porous membranes: fundamental and experimental aspects, *J. Membr. Sci.*, 115, 191 (1996).
- [40] K. Kaibara, H. Inoue, T. Aritomi, Multi-ionic potential and membrane permeability matrix. III. Diffusion and concentration of ions within membrane phase as a controlling factor to ion permselectivity, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 2362 (1989).
- [41] B. T. Fan, L. Xiao, G. Lapluye, Interaction of metallic ions with basement membranes, *J. Chem. Phys.*, 89, 1911 (1992).
- [42] T. Ojala and K. Kontturi, Transport Properties of a Cation Exchange Membrane with Sodium and Potassium as Counterions, *Acta Chimica Scandinavica*, 43, 340 (1989).
- [43] L. Dammak, C. Larchet, B. Auclair, V. V. Nikonenko, V. I. Zabolotsky, From the multi-ionic to the bi-ionic potential, *Eur. Polym. J.*, 32 (1996) 1199-1205.
- [44] R. Ghalloussi, W. Garcia-Vasquez, N. Bellakhal, C. Larchet, L. Dammak, P. Huguet, D. Grande, Ageing of ion-exchange membranes used in electrodialysis: Investigation of static parameters, electrolyte permeability and tensile strength, *Sep. Purif. Technol.*, 80 (2011) 270–275.
- [45] M. Greiter, S. Novalin, M. Wendland, K.-D. Kulbe, J. Fischer, Desalination of whey by electrodialysis and ion exchange resins: analysis of both processes with regard to sustainability by calculating their cumulative energy demand, *J. Membr. Sci.*, 210, 91-102 (2002).
- [46] L. Bazinet, F. Lamarche, D. Ippersiel, L'électroacidification avec membranes bipolaires: une électrotechnologie environnementale pour la production d'isolats de protéines de soya, *Industries Alimentaires et Agricoles*, 1-7 (1998).
- [47] D.A. Cowan, J.H. Brown, Effect of Turbulence on limiting current in electrodialysis cells, *Industrial and Engineering Chemistry*, 51, 1445-1448 (1959).
- [48] N. Takemoto, *J. Chem. Soc. Japon*, 2053 (1972).
- [49] Y. Tanaka, Concentration polarization in ion exchange membrane electrodialysis: The events arising in an unforced flowing solution in a desalting cell, *J. Membr. Sci.*, 244, 1 (2004).
- [50] N. Ibl, R. Muller, Optical investigation of the diffusion layer and of the hydrodynamic boundary layer of operating electrodes, *Z. Elektrochem.*, 59, 671 (1955).
- [51] R.N. O'Brien, C.A. Rosenfeld, K. Kinoshita, W.F. Yakymyshyn, L.S. Watkin, *Electrochimica Acta.*, 43, 3309 (1965).
- [52] C. Forgacs, J. Leibovitz, R.N. O'Brien, K.S. Spiegler, Interferometric study of concentration profiles in solutions near membrane surfaces, *Electrochimica Acta*, 20, 555 (1975).
- [53] J.H. Choi, J.S. Park, S.H. Moon, Direct measurement of concentration distribution within the boundary layer of an ion-exchange membrane, *J. Colloid Interface Sci.*, 251, 311 (2002).
- [54] A.M. Peers, In general discussion of a symposium entitled: a general discussion of Membrane phenomena, *Disc. Faraday Society*, 21, 124 (1959).
- [55] J.P. Brun. Electrodialyse In : Procédés de séparation par membranes: Transport, techniques membranaires, Masson (Ed.), 169-183 (1989).
- [56] R. Simons, Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes, *Electrochimica Acta*, 29, 151-158 (1984).
- [57] R. Simons, Water splitting in ion-exchange membranes, *Electrochimica Acta*, 30, 275-282 (1985).
- [58] S. Roualdes, N. Kourda, J. Durand, G. Pourcelly, Plasma-grafted PVDF polymers as anion exchange membranes for the electrotransport of Cr(VI), *Desalination*, 146, 273-278 (2002).
- [59] H-J. Lee, M-K. Hong, S-D. Han, J. Shim, S-H. Moon, Analysis of fouling potential in the electrodialysis process in the presence of an anionic surfactant foulant, *J. Membr. Sci.*, 325, 719–726 (2008).
- [60] V. Lindstrand, G. Sundström, A. Jönsson, Fouling of electrodialysis membranes by organic substances, *Desalination*, 128, 91 (2000).
- [61] V. Lindstrand, A.-S. Jönsson, G. Sundström, Organic fouling of electrodialysis membranes with and

- p>without applied voltage,
- Desalination*
- , 130, 73 (2000).
- [62] E.J. Watkins, P.H. Pfromm, Capacitance spectroscopy to characterize organic fouling of electro dialysis membranes, *J. Membr. Sci.*, 162, 213–218 (1999).
 - [63] J.H. Choi, S.H. Kim, S.H. Moon, Heterogeneity of ion-exchange membranes: the effects of membrane heterogeneity on transport properties, *J. Colloid Interface Sci.*, 241, 120-126 (2001).
 - [64] B. Zaltzman, I. Rubinstein, Electro-osmotic slip and electroconvective instability, *J. Fluid Mech.*, 579, 173–226 (2007).
 - [65] M. Guillou, Contribution à l'étude des phénomènes de transport ionique au sein des MEI, Thèse, Faculté des sciences, Paris (1968).
 - [66] S. Nouri, Contribution à l'étude de la conductivité électrique membranaire et des couches de diffusion par chronopotentiométrie, Thèse de paris XII (2004).
 - [67] M. D. Reboiras, Electrochemical properties of cellulosic ion-exchange membranes II. Transport numbers of ions and electro-osmotic flow, *J. Membr. Sci.*, 109, 55-63 (1996).
 - [68] P. V. Vyas, P. Ray, S. K. Adhikary, B. G. Shah, R. Rangarajan, Studies of the effect of the variation of blend ratio on permselectivity and heterogeneity of ion-exchange membranes, *J. Colloid Interface Sci.*, 257, 127-134 (2003).
 - [69] J.G. McKelvey, K. S. Spiegler, M. R. J. Wyllie, *J. Electrochem. Soc.*, 104, 387 (1957).
 - [70] R. Lteif, L. Dammak, C. Larchet, B. Auclair, Détermination du nombre de transport d'un contre-ion dans une membrane échangeuse d'ions en utilisant la méthode de la pile de concentration, *Eur. Polym. J.*, 37, 627-639 (2001).
 - [71] M. Manoury, Permsélectivité membranaire, Rapport Club Membrane EDF (1982).
 - [72] V. Toureuil, N. Rossignol, G. Bulvestre, C. Larchet, B. Auclair, Détermination de la sélectivité d'une membrane échangeuse d'ions : confrontation entre le flux de diffusion et le nombre de transport, *Eur. Polym. J.*, 34, 1415-1421 (1998).
 - [73] S. Gu, G. He, X. Wu, C. Li, H. Liu, C. Lin, X. Li, Synthesis and characteristics of sulfonated polyphthalazinone ether sulfone ketone (SPPEsk) for direct methanol fuel cell (DMFC), *J. Membr. Sci.*, 281, 121-129 (2006).
 - [74] J. Lobato, P. Canizares, M.A. Rodrigo, J.J. Linares, G. Manjavacas, Synthesis and characterisation of poly[2,2-(m-phenylene)-5,5-benzimidazole] as polymer electrolyte membrane for high temperature PEMFCs, *J. Membr. Sci.*, 280, 351-362 (2006).
 - [75] L. Dammak, Le potentiel Bi-Ionique : Etude théorique et expérimentale. Application à la caractérisation des membranes échangeuses d'ions et processus d'interdiffusion, Thèse de l'Université Paris XII-Val de Marne (1996).
 - [76] L. Dammak, Caractérisation et modélisation des membranes échangeuses d'ions, Applications à la dialyse ionique croisée, DHDR de l'Université Paris XII-Val de Marne (2003).
 - [77] S. G. Wong, J. C. T. Kwak, Membrane potential measurements in cellulose acetate membranes, *Desalination*, 15, 213-224 (1974).
 - [78] N. P. Gnusin, N. P. Berezina, N. A. Kononenko, O. A. Dyomina, Electrodifusion transport in ion-exchange membranes in the frame of generalized conductivity theory, *Zh. Phys. Khim. (Russ. J. Phys. Chem.)*, 73, 1312 (1999).
 - [79] G. Jonsson, J. Benavente, Determination of some transport coefficients for the skin and porous layer of a composite, *J. Membr. Sci.*, 69, 29-42 (1992).
 - [80] L. Dammak, C. Larchet, B. Auclair, Bi-ionic potential study at low concentrations in ion-exchange membranes, *New J. Chem.*, 21, (1997) 1297.
 - [81] S. Nouri, L. Dammak, G. Bulvestre, B. Auclair, Studies of the crossed ionic fluxes through a cation-exchange membrane in the case of Donnan dialysis, *Desalination*, 148, 383-388, (2002).
 - [82] W. Brügel. *An Introduction to Infrared Spectroscopy*. Methuen and Co. Ltd., 1962.
 - [83] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, 1975.
 - [84] M. Diem, *Introduction to Modern Vibrational Spectroscopy*, Wiley, 1994.
 - [85] C. N. Banwell, E. M. Mccash, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. McGraw Hill, 1994.
 - [86] J. M. Brown, *Molecular Spectroscopy*, Oxford University Press, 1998.
 - [87] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*. In *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, Inc., 1945.
 - [88] B. Wojtkowiak, M. Chabanel, *Spectrochimie Moléculaire, Technique et Documentation*, 1977.
 - [89] H. Haken, H. C. Wolf, *Molecular Physics and Element of Quantum Chemistry : Introduction to Experiments and Theory*, Springer, 1995.
 - [90] R. L. Carter, *Molecular Symmetry and Group Theory*, John Wiley and Sons, 1998.
 - [91] J. L. Mchale, *Molecular Spectroscopy*, Prentice Hall, 1999.
 - [92] R. T. Conley, *Infrared Spectroscopy*, Alin and Bacon Inc., 1966.

- [93] G. Svehla, Comprehensive Analytical Chemistry, In Analytical Infrared Spectroscopy, volume 6, Wilson and Wilson's, 1976.
- [94] P. C. Painter, M. M. Coleman, The Theory of Vibrational Spectroscopy and Its Applications to Polymeric Materials, Wiley Interscience, 1982.
- [95] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Wiley, 1986.
- [96] D. I. Bowers, W. F. Maddams, The Vibrational Spectroscopy of Polymers, Cambridge University Press, 1989.
- [97] N. P. G. Roeges, A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures, J. Wiley and Sons, 1993.
- [98] J. B. Lambert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner, R. G. Cooks, Organic Structural Spectroscopy, Prentice-Hall Inc., 1998.
- [99] G. Lachenal, I. Stevenson, N. Celette, Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux (UMR CNRS 5627) Université Claude Bernard, Lyon 1, 11 Novembre 1918
- [100] T. Momose, N. Higuchi, O. Arimoto, K. Yamaguchi, C.W. Walton, Effects of low concentration levels of calcium and magnésium in the feed brine on the performance of a membrane chlor-alkali cell, J. Electrochem. Soc., 138, 735-741 (1991).
- [101] S. Belfer, R. Fainchtein, Y. Purinson, O. Kedem, Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone membranes-unmodified, modified and protein fouled, J. Membr. Sci., 172, 113-124 (2000).
- [102] T. Lefevre, M. Subirade, Formation of intermolecular β -sheet structures: a phenomenon relevant to protein film structure at oil-water interface of emulsion, J. Colloid Interface Sci., 263, 59-67 (2003).
- [103] K.J. Howe, K.P. Ishida, M.M. Clark, Use of A TR-FTIR spectrometry to study fouling of microfiltration membranes by natural water, Desalination, 147, 251-255 (2002).
- [104] S. Belfer, J. Gilron, O. Kedem, Characterization of commercial RO and UF modified and fouled membranes by means of ATR/FTIR, Desalination, 124, 175-180 (1999).
- [105] T. Boccaccio, A. Bottino, G. Capannelli, P. Piaggio, Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy, J. Membr. Sci., 210, 315-329 (2002).
- [106] M. Rabiller-Beaudry, M. Le Maux, B. Chaufer, L. Begoin, Characterisation of cleaned and fouled membrane by A TR-FTIR and EDX analysis coupled with SEM: application to UF of skimmed milk with a PES membrane, Desalination, 146, 123-128 (2002).
- [107] E. Ayala-Bribiesca, G. Pourcelly, L. Bazinet, Nature identification and morphology characterization of anion-exchange membrane fouling during electrodialysis, J. Colloid Interface Sci., 308, 182-190 (2007).
- [108] L. Bazinet, Electrodialytic phenomena and their applications in the dairy industry: A review, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 45, 307-326 (2005).
- [109] L. Bazinet, M. Araya-Farias, Effect of calcium and carbonate concentrations on cationic membrane fouling during electrodialysis, J. Colloid Interface Sci., 281, 188-196 (2005).
- [110] L. Bazinet, M. Araya-Farias, Electrodialysis of calcium and carbonate high concentration solutions and impact on composition in cations of membrane fouling, J. Colloid Interface Sci., 286, 639-646 (2005).
- [111] M. Araya-Farias, L. Bazinet, Effect of calcium and carbonate concentrations on anionic membrane fouling during electrodialysis, J. Colloid Interface Sci., 296, 242-274 (2006).
- [112] E. Ayala-Bribiesca, G. Pourcelly, L. Bazinet, Nature identification and morphology characterization of cation-exchange membrane fouling during conventional electrodialysis, J. Colloid Interface Sci., 300, 663-672 (2006).
- [113] L. Bazinet, D. Montpetit, D. Ippersiel, J. Amiot, F. Lamarche, Identification of skim milk electroacidification fouling: A microscopic approach, J. Colloid Interface Sci., 237, 62-69 (2001).

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX, INTERPRETATIONS ET EXPLOITATIONS

Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons présenté les conditions opératoires et méthodes utilisées pour comparer les propriétés physico-chimiques et de transfert des membranes échangeuses d'ions étudiées.

Dans ce chapitre nous présentons l'essentiel de nos résultats expérimentaux tout en établissant les liens entre les modifications apportées aux caractéristiques et à la microstructure de ces membranes et leurs utilisations pendant deux ans en électrodialyse. Nous répondrons ainsi à un ensemble de questions nouvelles concernant le vieillissement in situ de ces membranes.

I. Description des échantillons de membrane






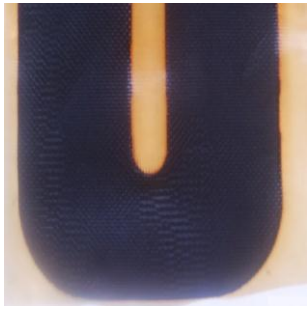


Rappelons que les membranes échangeuses d'ions utilisées lors de notre étude sont toutes fournies par l'entreprise française Eurodia Industrie S.A. Les échantillons étaient fournis en paires (neuves et usagées) : deux paires échangeuses de cations et deux autres échangeuses d'anions. Pour les membranes usagées, elles étaient sous forme de feuilles découpées au format $15 \times 20 \text{ cm}^2$, issues d'un procédé d'électrodialyse après 2 ans d'utilisation en industrie agroalimentaire.

Les membranes neuves, pour les cationiques comme pour les anioniques, étaient claires et flexibles. Alors que les usagées, et aux endroits exposés aux échanges, étaient plus foncées pour les cationiques et noires avec une épaisseur plus importante pour les MEAs. Cette couleur foncée est fort probablement due aux tanins végétaux, aux anthocyanes et à d'autres composées aromatiques incrustés dans les membranes.

Tout au long de ce travail nous avons choisi la notation suivante pour nos échantillons : MEC1 et MEC2 pour désigner les membranes échangeuses de cations, et MEA1 et MEA2 pour désigner les membranes échangeuses d'anions. Pour chaque type de membrane nous avons un échantillon neuf et un autre usagé dont la notation consiste à rajouter un suffixe "N" ou un "U" respectivement.

Dans le tableau 1 nous avons présenté la photo d'une partie de chaque échantillon pour voir la différence visuelle entre eux.

Tableau 1 : Illustration de l'aspect visuel des huit membranes étudiées.

			
MEC1N	MEC1U	MEC2N	MEC2U
			
MEA1N	MEA1U	MEA2N	MEA2U

II. Caractérisation statique

Dans le tableau 2 nous avons regroupé les principales caractéristiques statiques des membranes échangeuses d'ions étudiées (capacité d'échange, teneur en eau, épaisseur et densité membranaire). Chaque valeur correspond à la moyenne de cinq mesures effectuées sur des échantillons différents ou à des endroits différents d'un même échantillon. La dispersion des valeurs reste acceptable et ne dépasse pas les 10 %.

Tableau 2 : Les caractéristiques statiques des MEIs : capacité d'échange (C_E), teneur en eau (T_E), épaisseur (e_m), densité membranaire (d_{25}^{25}).

Membranes	MECs				MEAs			
	MEC1N	MEC1U	MEC2N	MEC2U	MEA1N	MEA1U	MEA2N	MEA2U
C_E (meq.g ⁻¹ de MEI sèche)	2,66	0,77	1,11	1,08	1,45	0,23	1,94	1,40
T_E (%)	28,2	23,7	21,1	28,4	28,7	40,3	24,9	23,1
e_m (μm)	176	160	170	175	148	344	160	170
d_{25}^{25} humide	1,15	1,39	1,33	1,37	1,31	1,33	1,04	1,08

Ce tableau montre bien que :

- Les capacités d'échange de toutes les membranes chutent significativement après deux ans d'utilisation en électrodialyse.
- La MEC2 semble être stable est peu affectée. Toutefois, une légère augmentation de la teneur en eau est observée.
- La MEA1 semble être la plus affectée par cette décroissance de capacité d'échange (-84 %), ce qui peut expliquer les très fortes augmentations de la teneur en eau (+40 %) et de l'épaisseur (+130 %). La MEA2 a exactement le même comportement que la MEA1 (sauf pour la teneur en eau), mais dans des proportions modérées.
- La MEC1 présente un comportement à l'opposé de la MEA1. En effet, quand sa capacité d'échange diminue (-71 %), sa teneur en eau et son épaisseur diminuent également avec des taux de variation modérés, soit (-16 %) et (-9 %), respectivement.

Pour tenir compte des variations simultanées des capacités d'échanges et des dimensions des membranes, nous avons transformé les capacités d'échange en concentrations de sites fonctionnels reportées, soit à la quantité d'eau dans la membrane $\left(X_{E,e} = \frac{C_E}{T_E} \right)$ soit au volume total de la membrane à l'état humide $\left(X_{E,m} = \frac{d_{25}^{25} \times C_E}{1 + T_E} \right)$. Les résultats sont regroupés dans les tableaux 3 et 4 qui montrent que nous retrouvons les mêmes tendances de variations observées pour les capacités d'échange.

Tableau 3 : Valeurs calculées des concentrations de sites fonctionnels des MECs.

Membranes	MECs					
	MEC1N	MEC1U	Variation (%) de MEC1U par rapport à MEC1N	MEC2N	MEC2U	Variation (%) de MEC2U par rapport à MEC2N
$X_{E,e}$ (mol.L ⁻¹ d'eau)	9,43	3,25	-66	5,26	3,80	-28
$X_{E,m}$ (mol.L ⁻¹ de MEI)	2,39	0,87	-64	1,22	1,15	-6

Tableau 4 : Valeurs calculées des concentrations de sites fonctionnels des MEAs.

Membranes	MEAs					
	MEA1N	MEA1U	Variation (%) de MEA1U par rapport à MEA1N	MEA2N	MEA2U	Variation (%) de MEA2U par rapport à MEA2N
$X_{E,e}$ (mol.L ⁻¹ d'eau)	5,05	0,57	-89	7,79	6,06	-22
$X_{E,m}$ (mol.L ⁻¹ de MEI)	1,48	0,22	-85	1,62	1,23	-24

Cette analyse nous a conduit à poser les questions suivantes :

- Les sites fonctionnels des MEIs ont-ils été partiellement ou totalement éliminés de la membrane ? Ont-ils été neutralisés par des ions polyvalents (phénomène d'empoisonnement) ? Ont-ils été transformés en groupements non ionisés (surtout pour les sites ammonium quaternaires) ?
- L'augmentation des teneurs en eau est-elle due à la création d'interstices plus grands (suite à la disparition de sites fonctionnels par exemple) ou à la dégradation du polymère (cassure des ponts de réticulation ou des chaînes de polymère, trame de renforcement,...) ?

Nous allons essayer de répondre à ces questions à partir des méthodes d'analyse de structure.

III. Analyse IRTF en transmission

Vu les fortes variations observées sur les MEC1 et MEA1, nous les avons choisies pour effectuer une analyse IRTF afin de mieux connaître leurs compositions et les modifications engendrées par leur vieillissement. Nous rappelons que ces analyses sont effectuées en présence de ferrocyanure ferrique pour pouvoir comparer entre-elles les intensités des pics.

Les résultats sont regroupés dans les figures 1 a,b pour la MEC1 et figures 1 c,d pour la MEA1. Les figures 1a,c correspondent aux basses fréquences alors que les figures 1 b,d sont relatives aux hautes fréquences.

Les deux membranes présentent des modifications importantes du profil spectral après utilisation, surtout dans la région de basse fréquence (figures 1 a, c), où apparaissent les vibrations d'élongation et de déformation du squelette du polymère et des groupes fonctionnels. Cette observation suggère fortement la dégradation chimique concomitante des

matériaux utilisés (disparition de bandes) et la présence de restes d'acides ou de sels organiques provenant du procédé d'ED. La dernière considération est justifiée par l'augmentation de l'absorbance observée pour les deux matériaux dans la gamme de $1400 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ où les vibrations $\nu(\text{C} = \text{O})$, $\nu(\text{C} = \text{C})$, $\nu(\text{C} = \text{N})$, $\nu(\text{N} = \text{O})$ et $\nu((\text{C}-) \text{NO}_2)$ apparaissent généralement, avec quelques modes de déformation $\sigma(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ et $\sigma(\text{C}-\text{H})$ des composés aliphatiques et aromatiques [1,2]. Une autre confirmation de la présence des fractions organiques résiduelles est donnée par la présence, dans le spectre de MEC1U (Figure 1 b), d'une bande relativement large autour de 2700 cm^{-1} , qui apparaît régulièrement dans les dimères carboxyle et généralement attribuée à des vibrations de résonance et de combinaison des modes à ~ 1300 et $\sim 1420 \text{ cm}^{-1}$ en raison de l'interaction des vibrations $\nu(\text{C}-\text{O})$ et $\sigma(\text{O}-\text{H})$ [1].

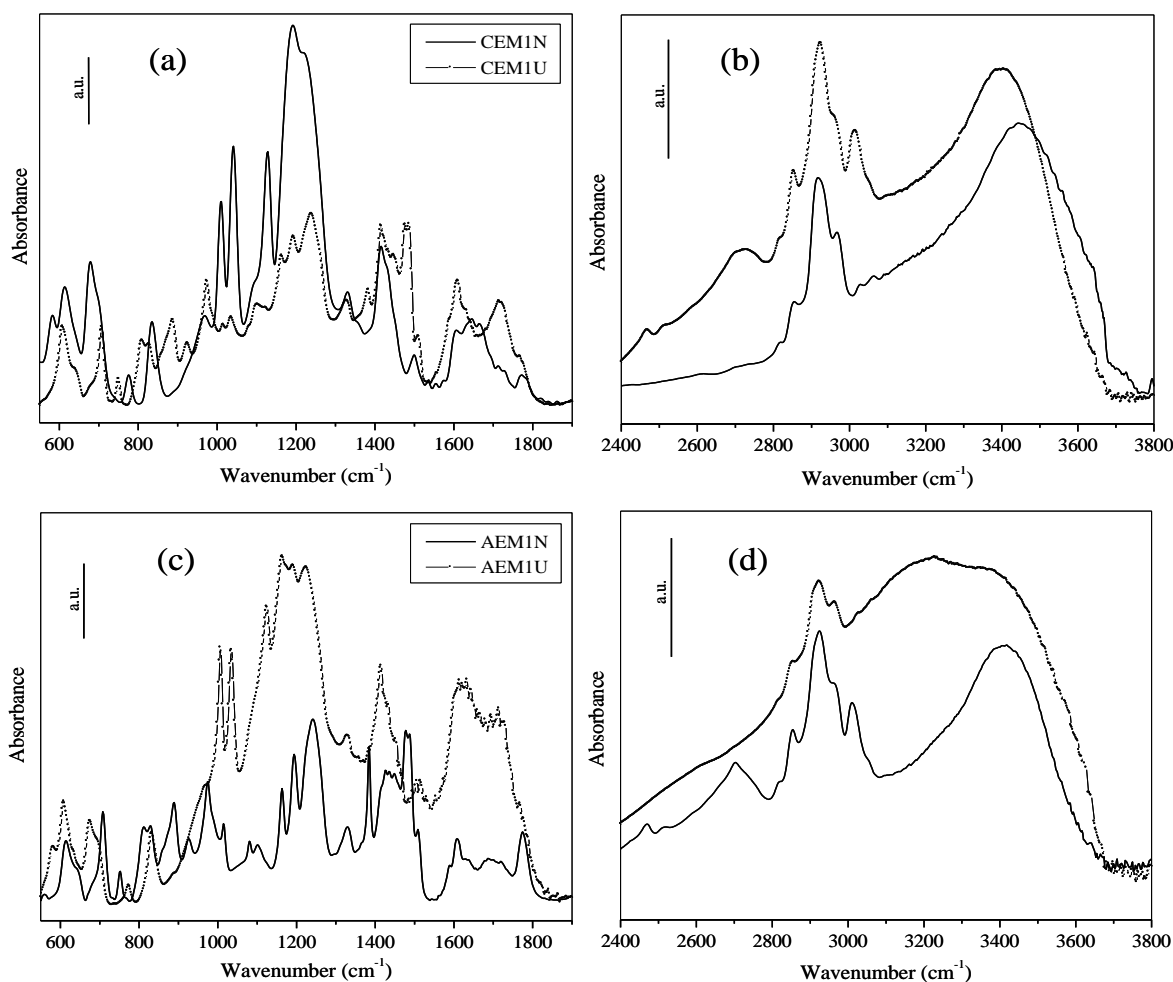


Figure 1 a-d : Comparaison des spectres IRTF de la MEC1 (a, b) et de la MEA1 (c, d) neuve et usagée : domaines basses (a, c) et hautes (b, d) fréquences, respectivement.

La MEA1U montre une augmentation d'absorbance globale dans la gamme de basse fréquence (Figure 1 c), principalement liée à l'apparition de nouvelles bandes entre 900 et 1500 cm^{-1} . Ceci suggère un colmatage important des membranes anioniques. En outre, l'évidente augmentation de la $\nu(\text{O-H})$ (la large bande dominant le domaine de la haute fréquence, s'étendant de 2400 à 3700 cm^{-1} , figure 1 d) corrobore fortement les mesures macroscopiques et atteste définitivement la valeur élevée de la teneur en eau de la MEA1U, par rapport à celle neuve. Différemment, la MEC1U montre une plus faible augmentation de $\nu(\text{OH})$; l'intensité de la bande est autour de 3400 cm^{-1} (Figure 1 b) ainsi que la baisse générale des modes de basse fréquence entre 550 et 1400 cm^{-1} (Figure 1). La diminution des bandes initialement fortes et pointues situées à 1010, 1040, 1130, 1190 et 1235 cm^{-1} est particulièrement évidente. La plupart de ces bandes ont déjà été observées dans les spectres IR de sels d'acides aromatiques et sulfoniques [1], de membranes polysulfone sulfonées [3] ainsi que les autres matériaux polymères pour les piles à combustible (poly (éther cétone éther) sulfoné et poly (arylène éther sulfone) sulfoné [4-6]. Elles ont été attribuées au groupe fonctionnel $-\text{SO}_3^-$. Ainsi, l'absorbance décroissante de la basse fréquence des spectres IR des MEC1 suggère fortement la perte des sites sulfoniques fonctionnalisés lors de leur utilisation en ED.

En résumé :

- Les sites fonctionnels des membranes échangeuses d'anions sont de type pyridine ($=\text{N}-$) et non pas de type amines quaternaires $-\text{NH}_4^+$.
- Les sites fonctionnels des membranes échangeuses de cations sont bien des groupements sulfoniques $-\text{SO}_3^-$.
- Pour la MEA1, l'augmentation de la quantité d'eau après usage est évidente ainsi que la présence d'un colmatage important.

IV. Angle de contact

Dans le tableau 4 nous avons regroupé les résultats des mesures de l'angle de contact pour les quatre couples de membranes. La difficulté majeure rencontrée lors de la mesure de cette grandeur réside dans le fait que les MEIs, surtout neuves, sont très hydrophiles et la goutte d'eau s'étale vite. Nous avons donc refait dix mesures par échantillon et présenté les valeurs moyennes avec leurs incertitudes.

Tableau 5 : Valeurs des angles de contact pour les quatre couples de MEIs.

Membranes	MEC				MEA			
	MEC1N	MEC1U	MEC2N	MEC2U	MEA1N	MEA1U	MEA2N	MEA2U
Angle de contact (°)	38 ± 2	79 ± 2	43 ± 2	48 ± 2	69 ± 2	52 ± 2	67 ± 2	63 ± 2

La variation de l'angle de contact pour la MEC2 reste faible et confirme une fois de plus la bonne stabilité de cette membrane.

La membrane MEC1 voit son angle de contact augmenter considérablement, ce qui implique que la membrane devient alors moins hydrophile. Ceci est cohérent avec la diminution de la teneur en eau et des concentrations des sites fonctionnels observées dans les tableaux 2 et 3.

Pour la membrane MEA1, la diminution de l'angle de contact est importante ce qui implique qu'elle devient plus hydrophile. Deux explications sont possibles :

- 1- D'après la formule chimique du tartrate de potassium (figure 2 (a)), nous remarquons qu'il s'agit d'un ion organique mais très polaire (présence de groupements OH et O). Sa migration à travers les MEAs engendre un colmatage en partie irréversible ce qui est confirmé par IRTF. Une fois fixé sur la surface externe de la membrane, cet ion augmente l'hydrophilie de ce matériau. Ce phénomène est observé par Lee et al. [7] mais à l'envers. En effet, ils ont utilisé un tensioactif anionique (SDBS : formule donnée par la figure 2 (b)) dont la partie polaire se fixe sur la membrane et la partie hydrophobe reste vers l'extérieur. Ces auteurs ont constaté une augmentation de l'angle de contact d'une membrane de type Neosepta® (AMX) avant et après ED d'une solution de SDBS (θ passe de $66 - 70^\circ$ à $72 - 76^\circ$). Ils ont confirmé ce colmatage via l'exploitation des courbes courant – potentiel (voir paragraphe IX).

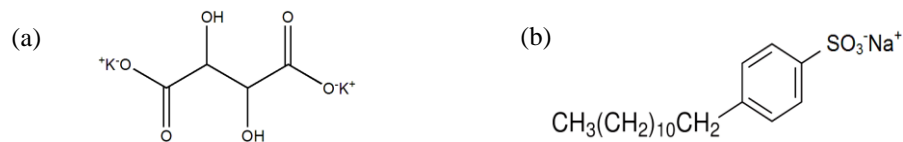


Figure 2 : Formules chimiques du tartrate de potassium (a) et du dodécyle benzene sulfonate de sodium (b).

- 2- L'augmentation significative de la teneur en eau de cette membrane rend plus facile la pénétration de l'eau dans le polymère. S'agissant d'un phénomène qui se déroule à l'interface polymère/solution, l'augmentation de l'hydrophilie ne peut être expliquée

uniquement par la diminution de la concentration des sites fonctionnels se trouvant dans la masse de la membrane. Ainsi, l'hypothèse d'une forte dégradation du polymère se trouve renforcée.

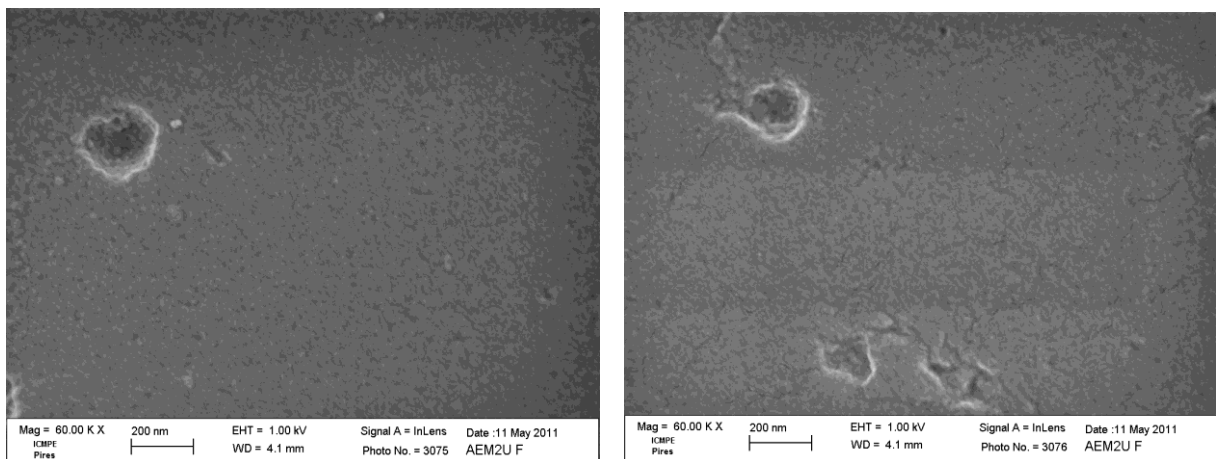
La diminution de l'hydrophilie de la MEA2 est beaucoup moins importante que celle observée pour la MEA1, ce qui est en cohérence avec les faibles variations des caractéristiques recensées dans les tableaux 2 et 4, entre l'état neuf et usagé de cette membrane. Aussi, nous pouvons supposer que le matériau constituant la MEA2 est plus résistant que celui de la MEA1, du moins pour cette application. Nous avons donc effectué des observations au Microscope Electronique à Balayage accompagnées des mesures de résistances mécaniques afin de comprendre l'origine de cet écart de comportement.

V. La microscopie électronique à balayage (le MEB)

L'entreprise française qui nous a fourni les échantillons de membranes neuves et usagées, nous a précisé qu'une inversion du courant électrique est effectuée d'une manière régulière et périodique dans l'électrodialyseur. Ceci laisse penser à ce que les deux faces de chaque membrane vont subir le même traitement et par conséquent un vieillissement identique.

V.1. Comparaison des deux faces d'une membrane usagée

Pour vérifier l'hypothèse précédente, nous avons observé au MEB les deux faces de la membrane MEA2U. Les photos obtenues sont données par la figure 3. Elles montrent bien que les deux faces présentent des aspects très semblables confirmant l'hypothèse précédente. Ainsi, nous n'avons présenté que des observations sur une seule face choisie au hasard.



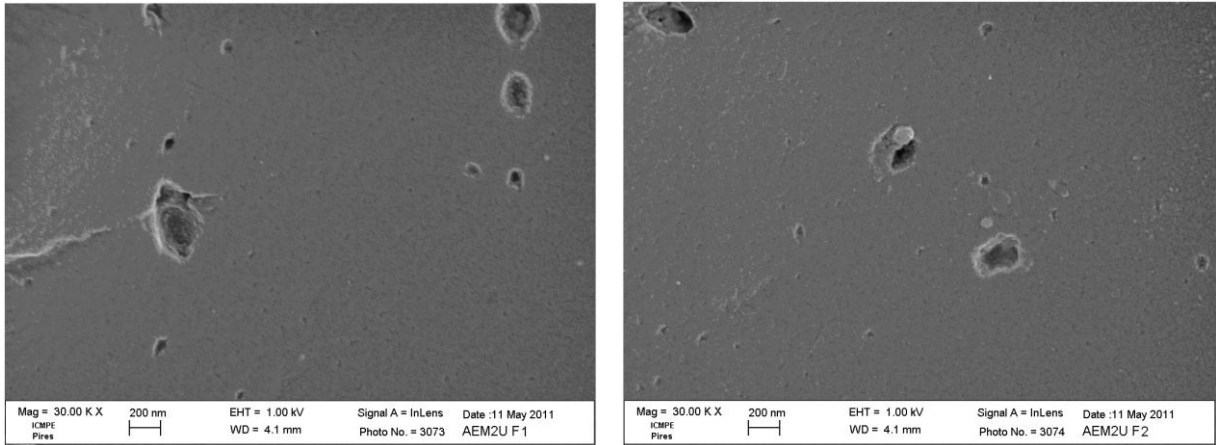


Figure 3 : Comparaison des deux faces de la MEA2U.

Des clichés MEB correspondant à des vues de faces (F) et transversales (T) sont regroupés dans les figures de 4 à 11. Dans chaque cas, nous avons présenté à gauche les images de l'échantillon neuf et à droite celles de l'échantillon usagé, et ce avec le même grossissement afin de mieux observer les éventuelles différences de structures. Nous avons été limités à des grossissements de $\times 60000$ car au-delà de cette valeur l'évacuation d'électrons n'est plus efficace et nous observons des phénomènes de charges. Sur certaines images, nous remarquons la présence de débris de bactéries qui n'ont pu être éliminés par rinçage et prétraitement paragraphe I du chapitre II).

V.2. Photos MEB des MEC1

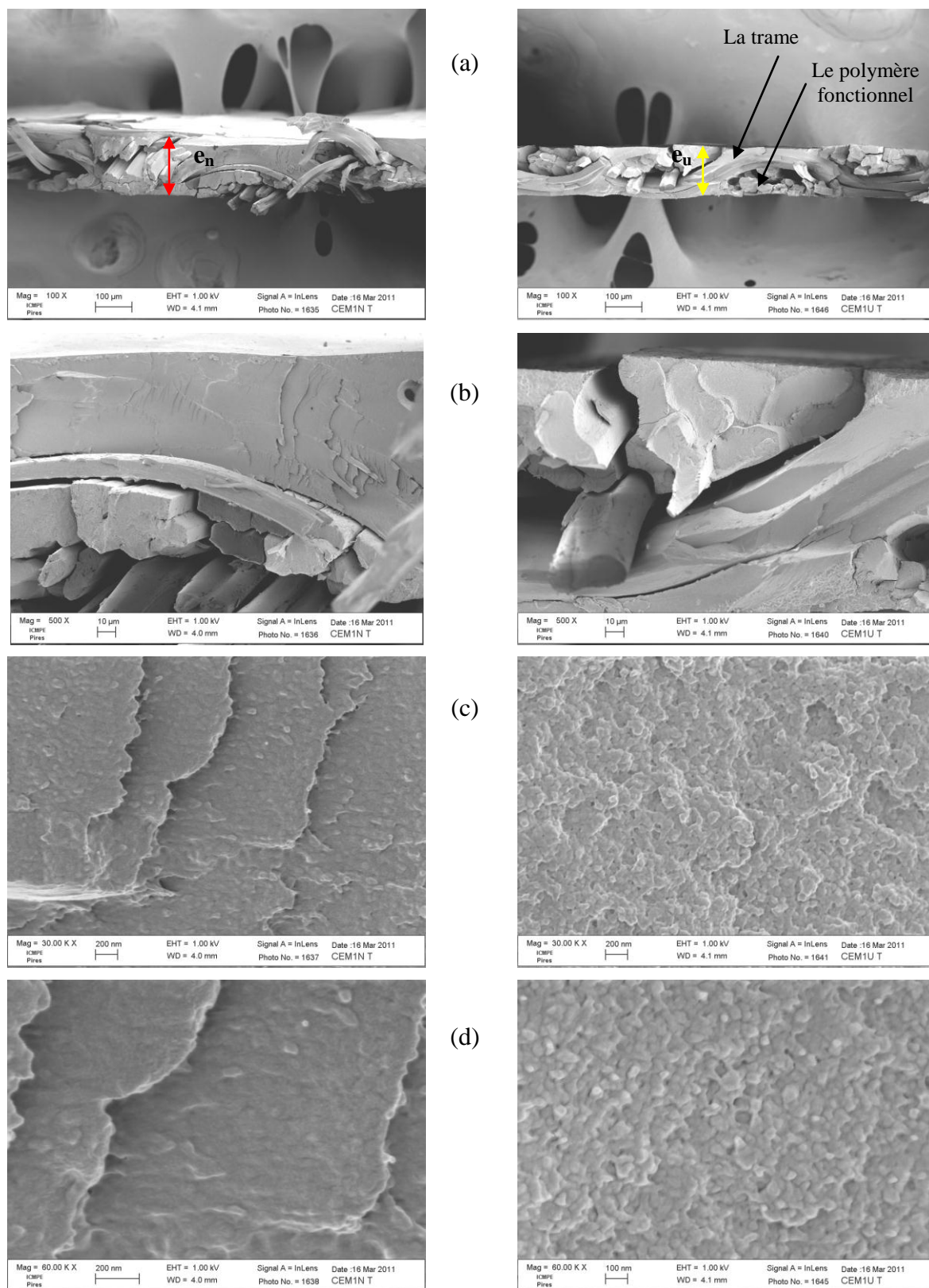


Figure 4 : Photos MEB des MEC1N et MEC1U en vue transversale (T) à différents grossissements: $\times 100$ (a), $\times 500$ (b), $\times 30000$ (c), $\times 60000$ (d).

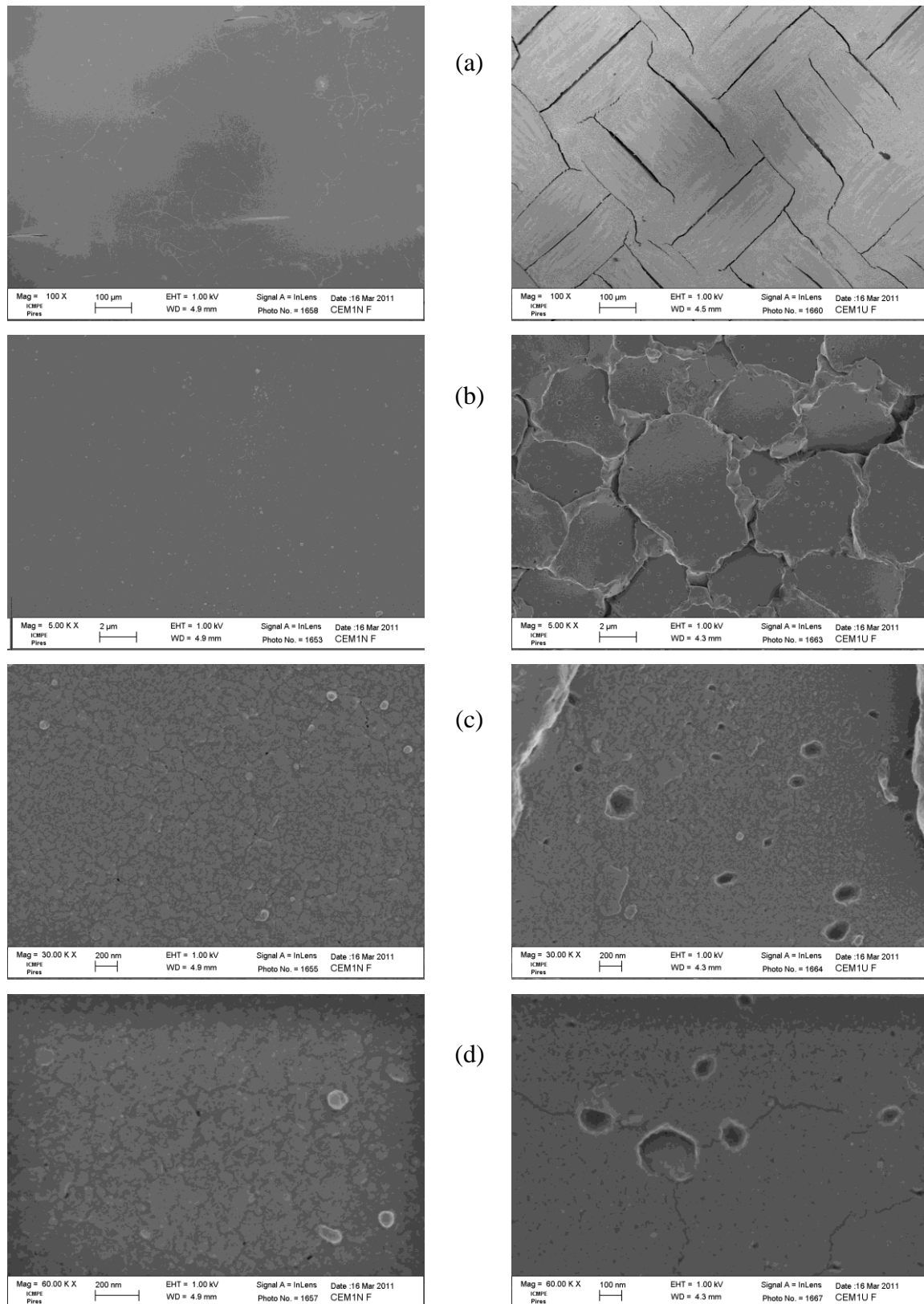


Figure 5 : Photos MEB des MEC1N et MEC1U en vue de face (F) à différents grossissements: $\times 100$ (a), $\times 5000$ (b), $\times 30000$ (c), $\times 60000$ (d).

V.3. Photos MEB des MEC2

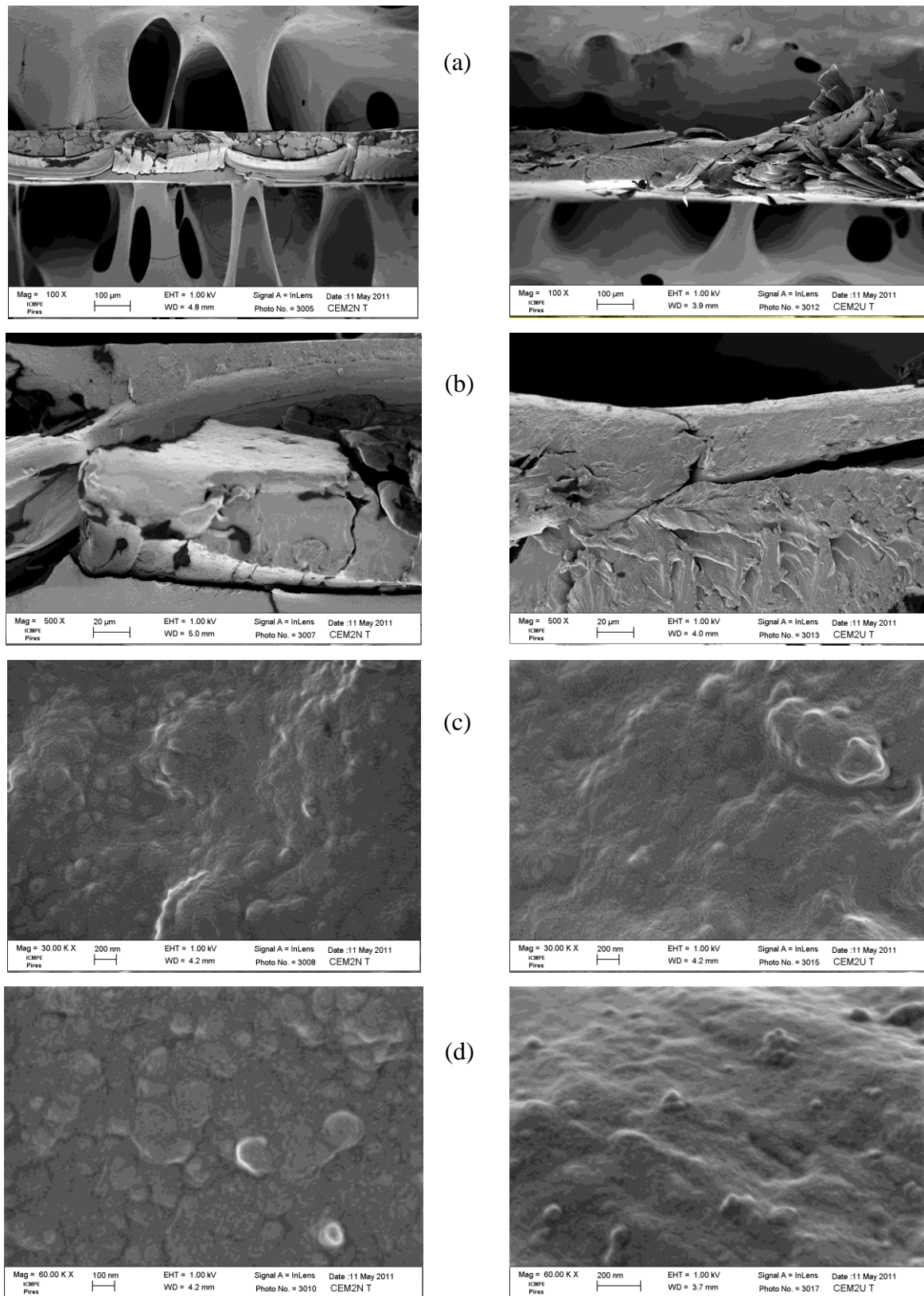


Figure 6 : Photos MEB des MEC2N et MEC2U en vue transversale (T) à différents grossissements: $\times 100$ (a), $\times 500$ (b), $\times 30000$ (c), $\times 60000$ (d).

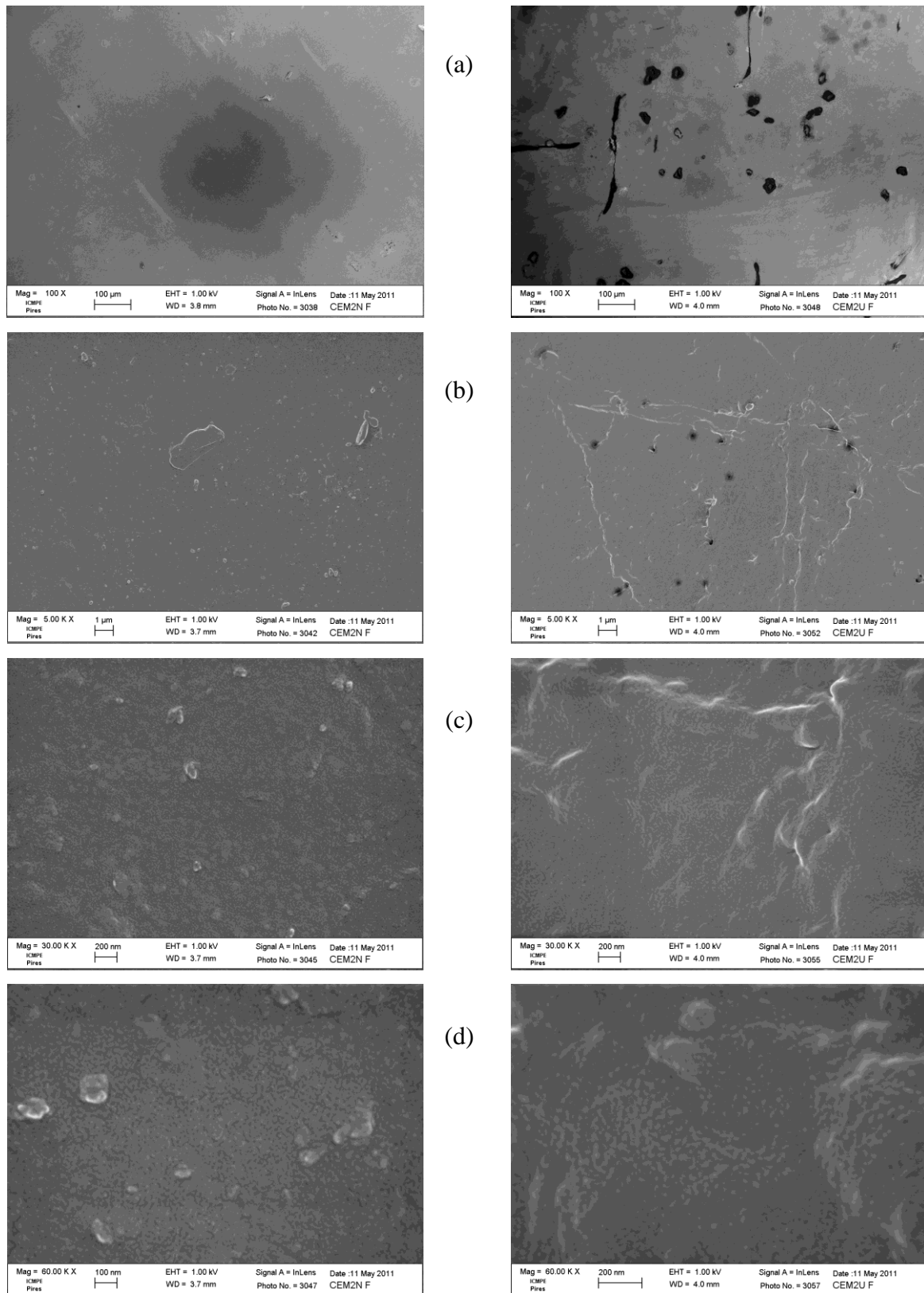


Figure 7 : Photos MEB des MEC2N et MEC2U en vue de face (F) à différents grossissements: $\times 100$ (a), $\times 500$ (b), $\times 30000$ (c), $\times 60000$ (d).

V.4. Photos MEB des MEA1

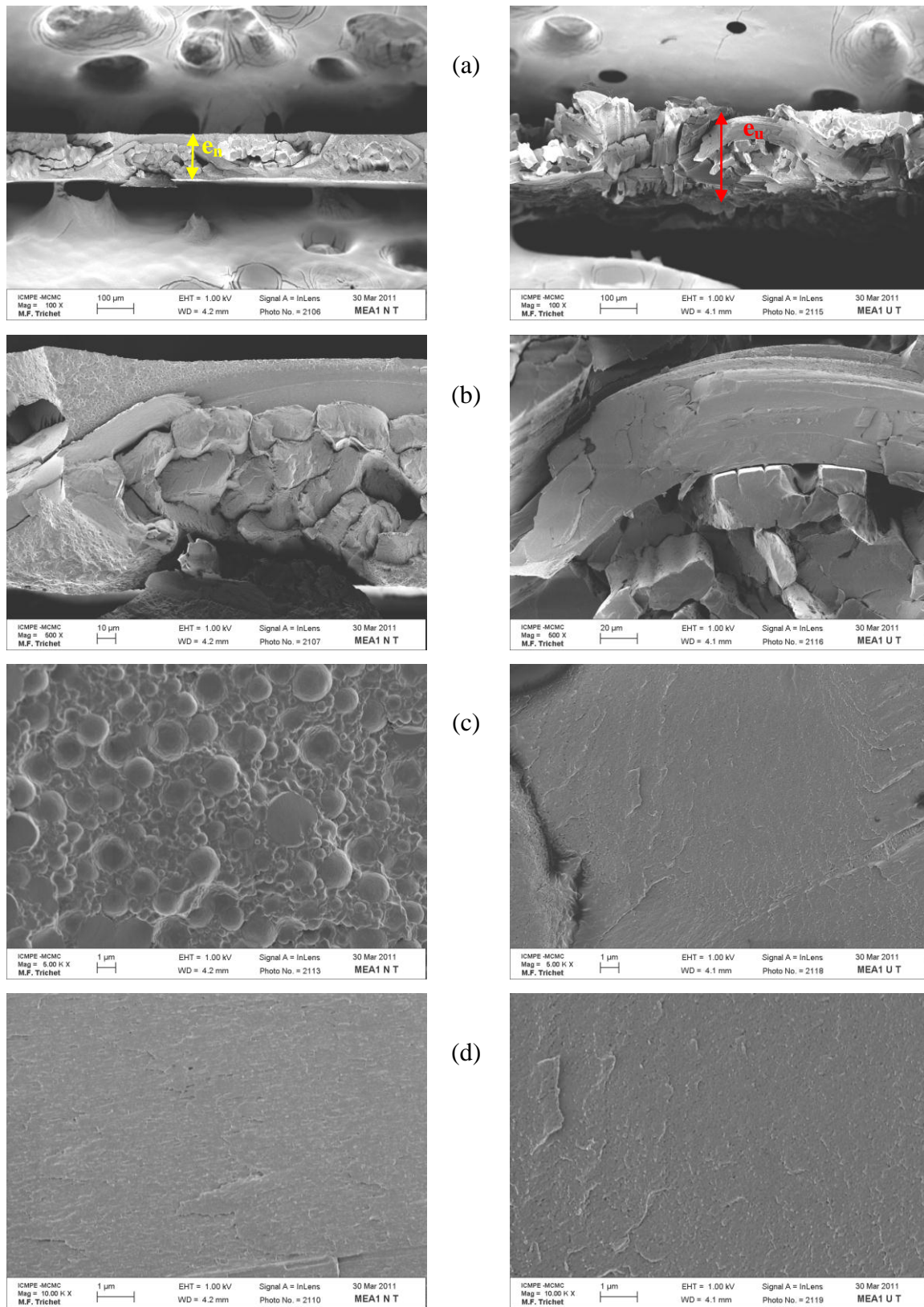


Figure 8 : Photos MEB des MEA1N et MEA1U en vue transversale (T) à différents grossissements: $\times 100$ (a), $\times 500$ (b), $\times 5000$ (c), $\times 10000$ (d).

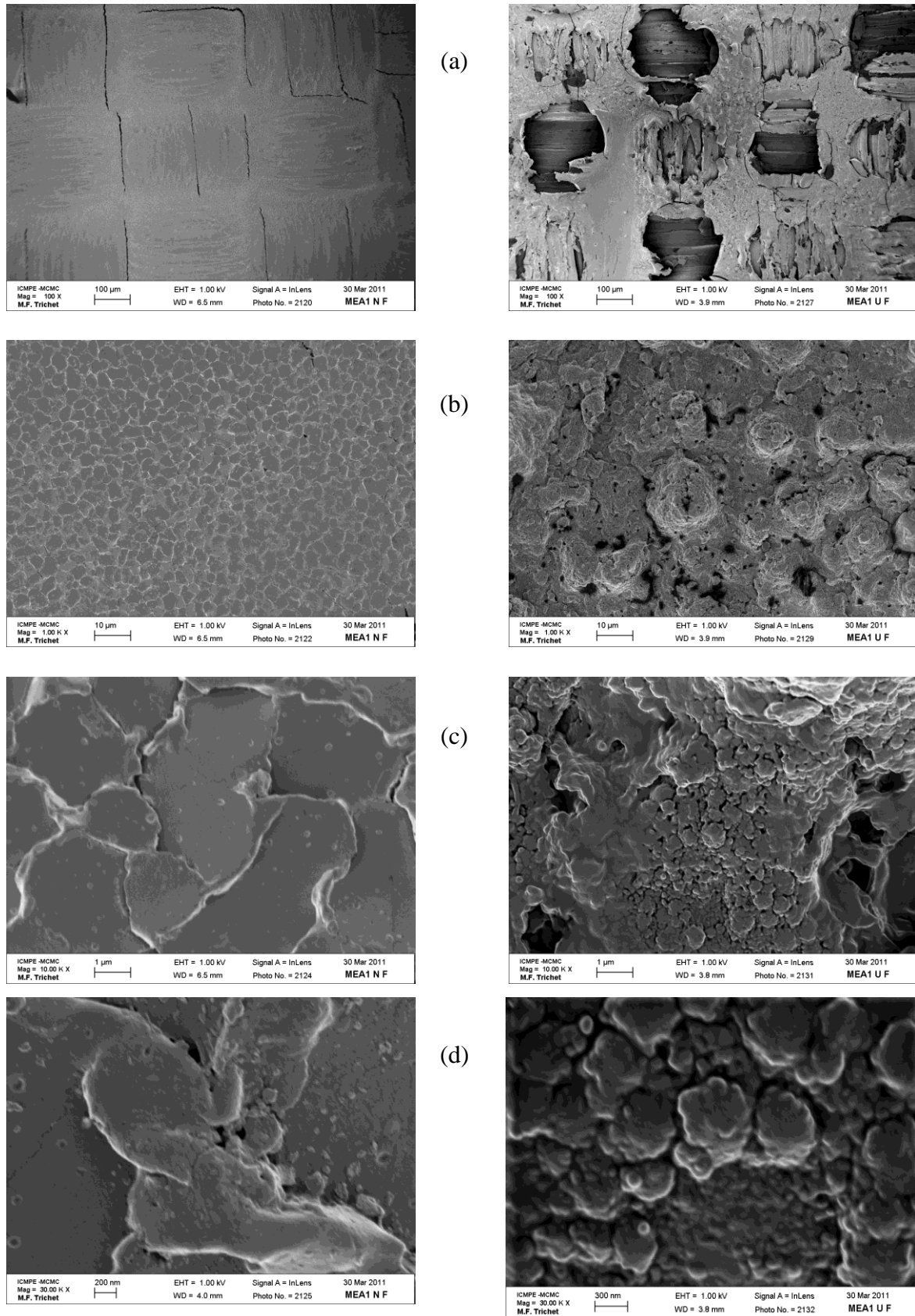


Figure 9 : Photos MEB des MEA1N et MEA1U en vue de face (F) à différents grossissements: $\times 100$ (a), $\times 1000$ (b), $\times 10000$ (c), $\times 30000$ (d).

V.5. Photos MEB des MEA2

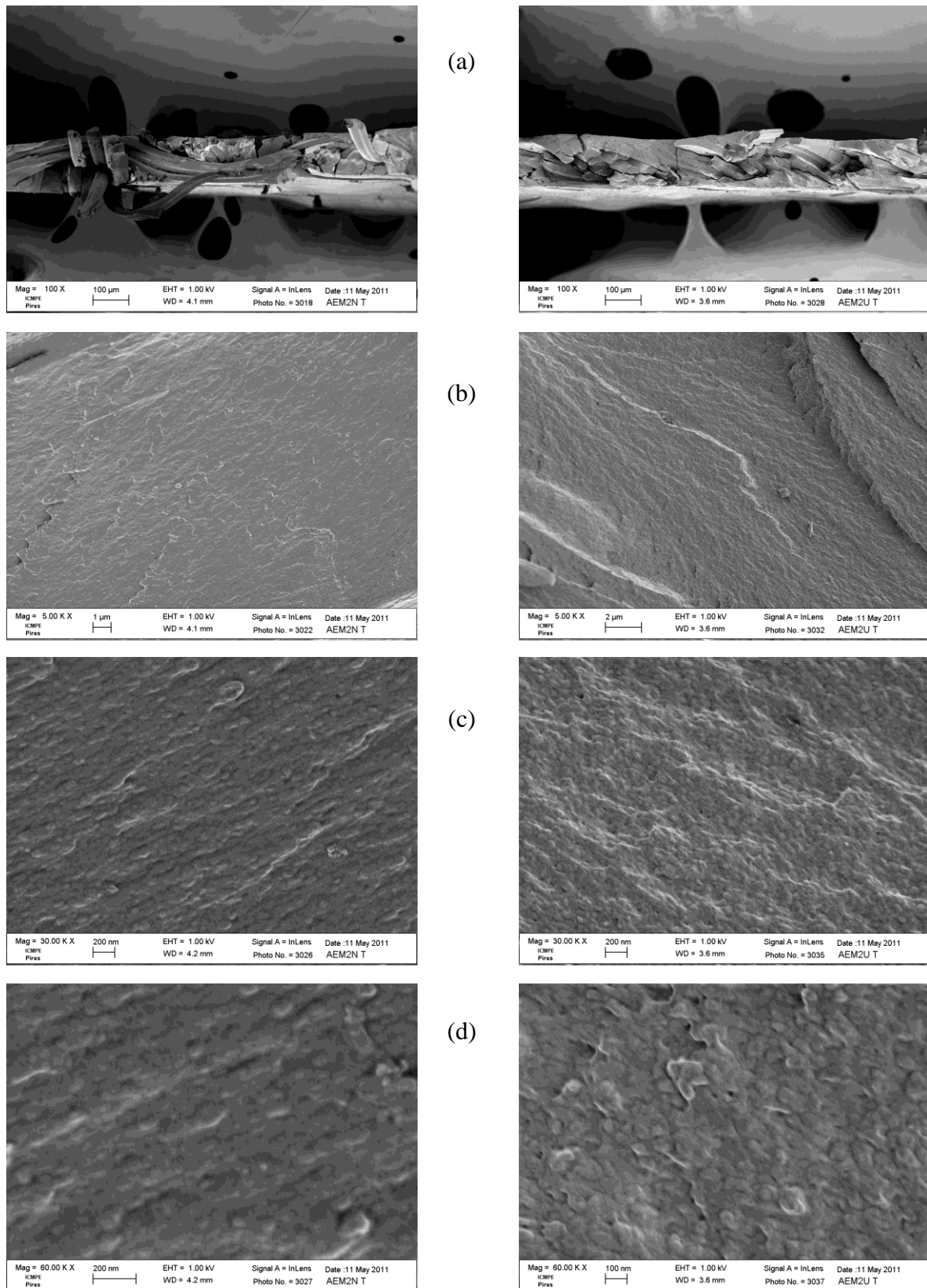


Figure 10: Photos MEB des MEA2N et MEA2U en vue transversale (T) à différents grossissements: $\times 100$ (a), $\times 500$ (b), $\times 30000$ (c), $\times 60000$ (d).

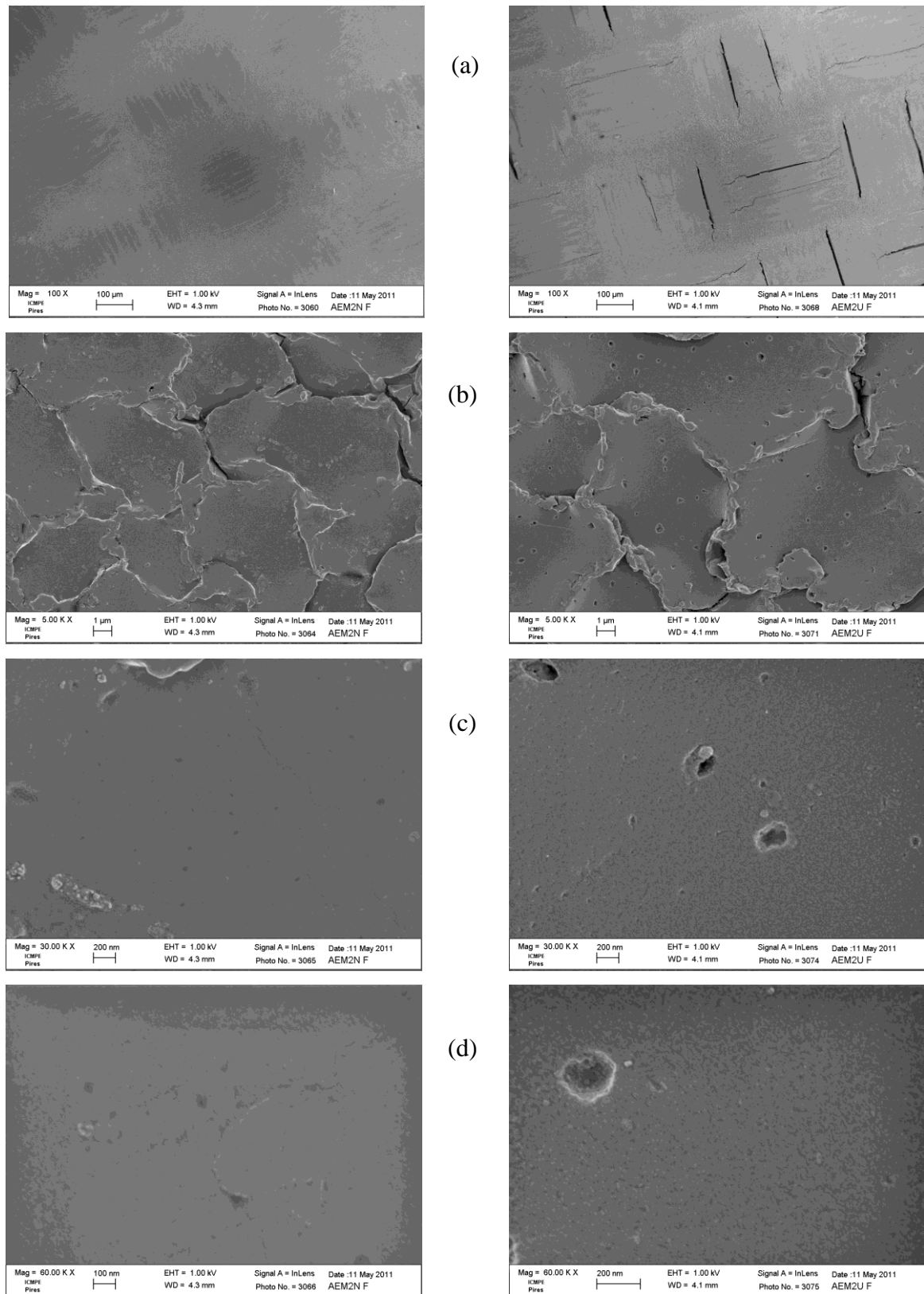


Figure 11: Photos MEB des MEA2N et MEA2U en vue de face (F) à différents grossissements: $\times 100$ (a), $\times 500$ (b), $\times 30000$ (c), $\times 60000$ (d).

La comparaison des observations des faces membranaires permet de dégager les remarques suivantes :

- La membrane MEC2 ne présente pratiquement aucun signe visuel de vieillissement. Juste quelques cavités superficielles de diamètre moyen allant de 0,2 à 20 μm apparaissent après 2 ans d'utilisation.
- Pour les membranes MEC1 et MEA2, et à faible grossissement, on voit apparaître des fissures assez profondes sur les échantillons usagés mais pas sur les neufs. A plus fort grossissement, une structure en écailles apparaît, dont l'aspect est uniforme et ne contenant que peu de cavités (voir grossissement $\times 30000$ et $\times 60000$). La présence des fissures sur les échantillons usagés et pas sur les neufs ne peut être attribuée uniquement à l'étape de séchage lors de la préparation des échantillons sous vide pour le MEB. Ces fissures témoignent bien d'une fragilisation du matériau membranaire suite à leur utilisation.
- Dans le cas des MEA1, les membranes usagées présentent une grande différence par rapport aux neuves. Nous observons une dégradation du matériau avec apparition de cavités, qui à forts grossissements, nous donne un aspect non uniforme. Notons que pour cette membrane, nous n'avons pas pu atteindre des grossissements de $\times 60000$ vu que l'échantillon se charge rapidement pendant la manipulation.

La comparaison des coupes transversales des membranes nous permet de :

- Confirmer les évolutions des épaisseurs des différentes membranes données par le tableau 1 et qui sont obtenues dans l'état humide.
- Constater la présence de nombreux décollements et fissures entre la trame de renforcement et le polymère fonctionnel aussi bien dans les membranes neuves qu'usagées. Toutefois, la MEA1U se distingue par une dégradation plus importante que les autres.
- A part la membrane MEA1, nous n'observons aucune modification notable sur la structure des polymères fonctionnels avant et après vieillissement (4 dernières images de chaque planche).

VI. Essai de traction

Des essais de traction ont été réalisés sur chacune des huit membranes étudiées conformément au mode opératoire décrit dans le chapitre II. Nous avons pris le soin de découper les échantillons dans le sens de la trame afin de réduire les causes possibles d'écarts entre les essais. Chaque essai nous permet de déterminer le module d'Young et la résistance à la traction du polymère (voir exemple donné par la figure 12). Vu la faible répétabilité des essais, nous avons effectué cinq mesures successives sur des échantillons différents et calculé les valeurs moyennes ainsi que les écart-type de répétabilité correspondantes. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 6.

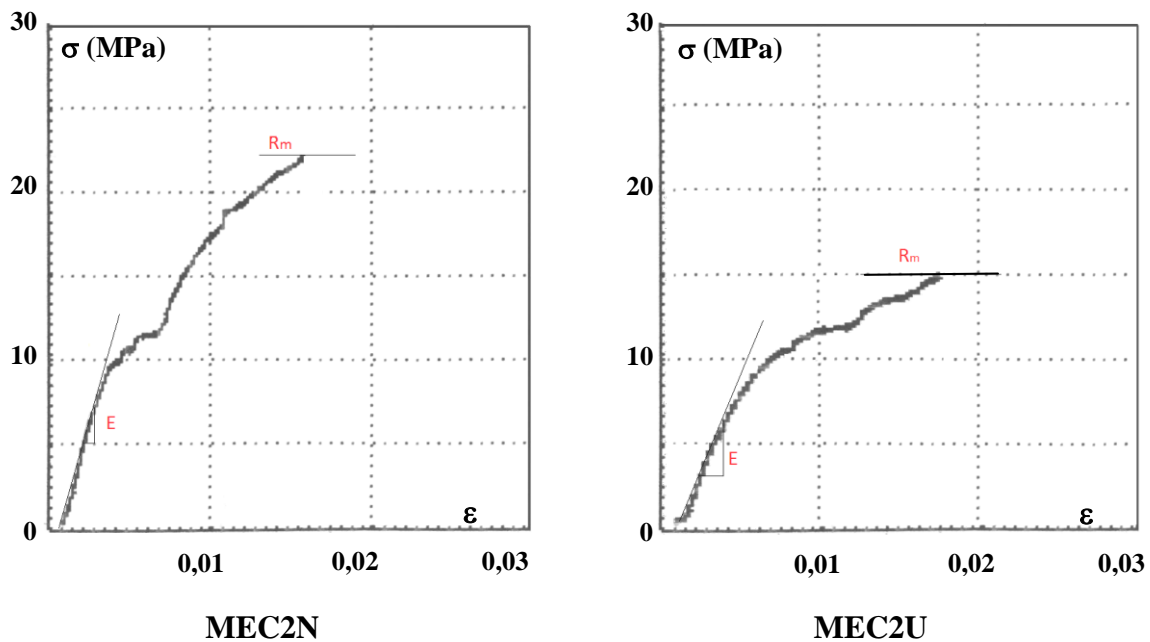


Figure 12: Exemples de courbes ($\sigma = f(\epsilon)$) obtenues avec les échantillons MEC2N et MEC2U.

Tableau 6 : Détermination du module d'Young E et de la résistance à la rupture R_m des différentes MEIs.

	MEC				MEA			
	MEC1N	MEC1U	MEC2N	MEC2U	MEA1N	MEA1U	MEA2N	MEA2U
E (GPa)	$9,1 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$7,6 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
R_m (MPa)	27 ± 3	17 ± 3	22 ± 1	15 ± 2	27 ± 3	3 ± 1	18 ± 1	16 ± 1

Nous remarquons que les modules d'Young des membranes neuves sont en bonne adéquation avec les valeurs connues pour les polymères constituant ces matériaux : 3,0 à 3,4 GPa pour le PS, 2,4 à 4 GPa pour le PVC. Les valeurs un peu élevées obtenues pour les

MEC1N et MEA1N laissent penser que les réticulations des chaînes de PS par du DVB sont plus efficaces que dans les autres membranes. D'ailleurs, ces deux membranes présentent les résistances mécaniques les plus élevées (27 MPa) assez proches des valeurs attribuées aux polymères PS (30 à 100 MPa) et PVC (40 à 60 MPa). Du fait de leur teneur en eau les MEIs neuves ou usagées présentent des interstices occupant en moyenne 20 % du volume total des échantillons. Ceci engendrera certainement une sous-estimation des valeurs des contraintes de rupture, et en moindre mesure, le module d'Young (rapport de deux grandeurs dépendant de la taille des interstices : contrainte et déformation).

En comparant les membranes neuves et usagées, nous constatons une nette dégradation de leurs performances mécaniques. En effet, elles deviennent toutes moins rigides et moins résistantes à la rupture. Toutefois, le degré de dégradation varie d'une membrane à l'autre. Nous retrouvons de nouveau les MEC1 et MEA1 qui montrent une forte dégradation et les MEC2 et MEA2 qui se dégradent beaucoup moins. D'une manière générale la dégradation des propriétés mécaniques sont plus importantes pour les MEAs que pour les MECs.

Nous remarquons que les fortes variations de e_m , C_E , T_E et θ sont à mettre en parallèle avec les fortes dégradations mécaniques des MEIs. Par ailleurs, nous constatons sur les photos MEB des sections transversales des MEA1U un décollement net du polymère fonctionnel (PS sulfoné) de la trame de renforcement [8], chose qui n'est pas aussi prononcée pour la MEA2 et encore moins pour les MECs. Ce décollement réduit considérablement la cohérence du matériau et par conséquent sa résistance mécanique.

VII. Conductivité membranaire

Nous avons mesuré les conductivités des quatre paires de membranes en présence de NaCl à différentes concentrations allant de 10^{-2} à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour chaque échantillon et à chaque concentration nous avons effectué dix mesures à des endroits différents et calculé la valeur moyenne ainsi que la répétabilité correspondante. Pour une concentration de 0,1 M en NaCl, les résultats obtenus sont donnés par le tableau 7 et présentés sous forme d'un histogramme en bâton (figure 13).

Pour les quatre couples de membranes, nous observons une baisse de la conductivité entre l'échantillon neuf et l'usagé, mais avec des amplitudes différentes selon le couple considéré : MEC1 (-62 %), MEC2 (-5 %), MEA1 (-12 %) et MEA2 (-63 %). Cette baisse générale de la conductivité va dans le même sens que les pertes de capacité d'échange

données par le tableau 2 (de même pour les concentrations des sites fonctionnels reportées au volume global de la membrane ou à la quantité d'eau interne : tableaux 3 et 4).

Tableau 7 : Valeurs des conductivités membranaires pour les quatre paires de MEIs en présence de NaCl 0,1 M et à 25,0 °C.

Membranes	MEC				MEA			
	MEC1N	MEC1U	MEC2N	MEC2U	MEA1N	MEA1U	MEA2N	MEA2U
κ_m (mS.cm ⁻¹)	6,1 ±0,3	2,3 ±0,1	5,05 ±0,2	4,8 ±0,2	5,6 ±0,3	4,95 ±0,3	7,9 ±0,3	2,9 ±0,2

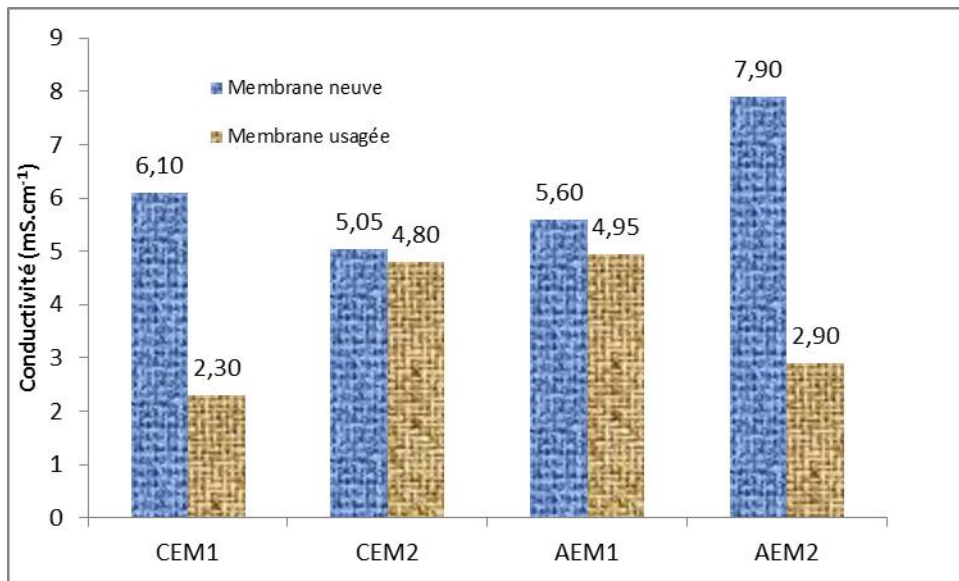


Figure 13: Variation de la conductivité des différentes MEIs neuves et usagées dans NaCl 0,1 M à 25,0 °C.

Les grandes variations de certaines grandeurs des tableaux 2, 3, 4 et 7 laissent envisager des modifications importantes dans la microstructure des MEIs. Pour cela nous avons appliqué le modèle microhétérogène [9,10] qui, jusqu'à maintenant, n'est utilisé que pour les MEIs neuves. Selon ce modèle [11,12], une membrane en équilibre avec une solution d'électrolyte peut être découpée en deux phases distinctes : une phase gel et une phase intergel (contenant la solution interstitielle neutre), avec des fractions volumiques f_1 et f_2 , respectivement ($f_1 + f_2 = 1$). Une représentation schématique de ce modèle est donnée par la figure 14 [13,14].

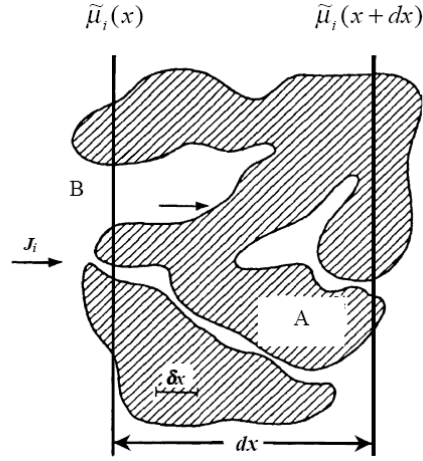


Figure 14: Schéma d'une tranche fine de membrane (A = gel ; B = inter-gel) [13,14].

Gnusin et coll. [14] ont proposé, dans le cas de la conductivité d'une colonne de résines échangeuses d'ions, une approche dépourvue de la nécessité de définir la forme des éléments de phase. Ainsi ils ont pu caractériser la géométrie du système (dans le cas des deux phases) par seulement deux paramètres : la fraction volumique f d'une des phases et le paramètre structural α caractérisant la disposition des phases dans l'espace. Le dernier paramètre exprime la manière dont les phases sont disposées dans la membrane : $\alpha = 1$ correspond à une position parallèle et $\alpha = -1$ à une disposition en série (figure 15).

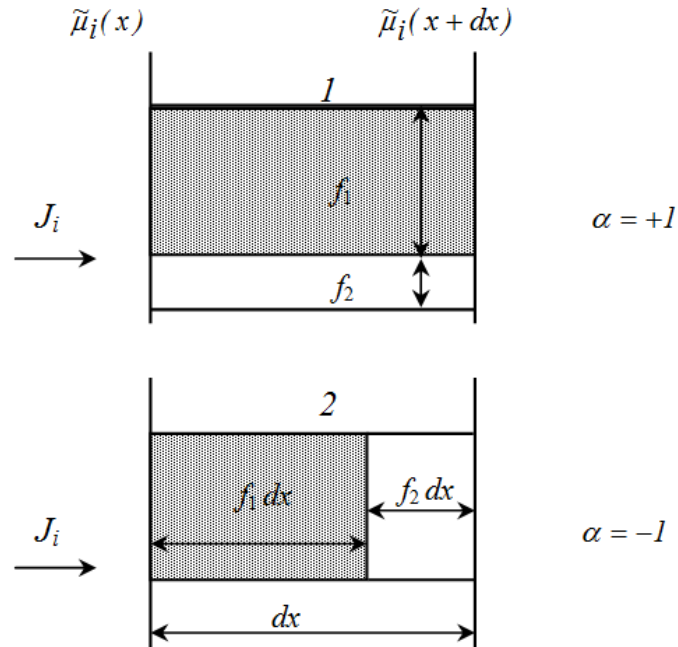
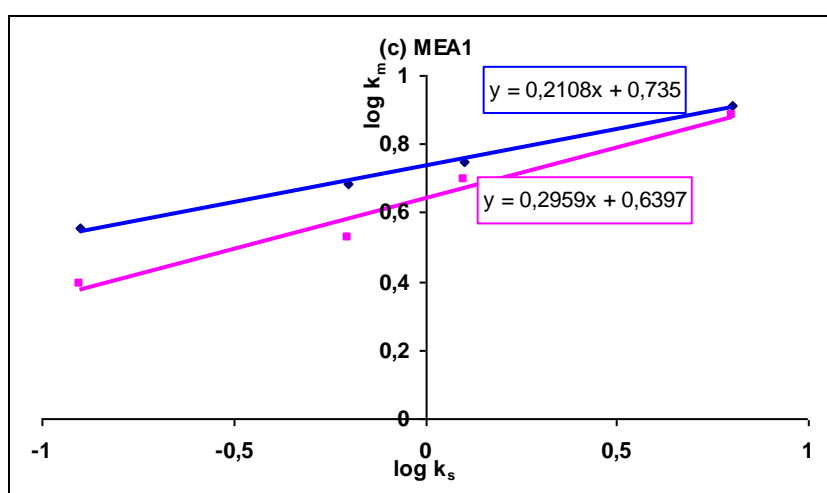
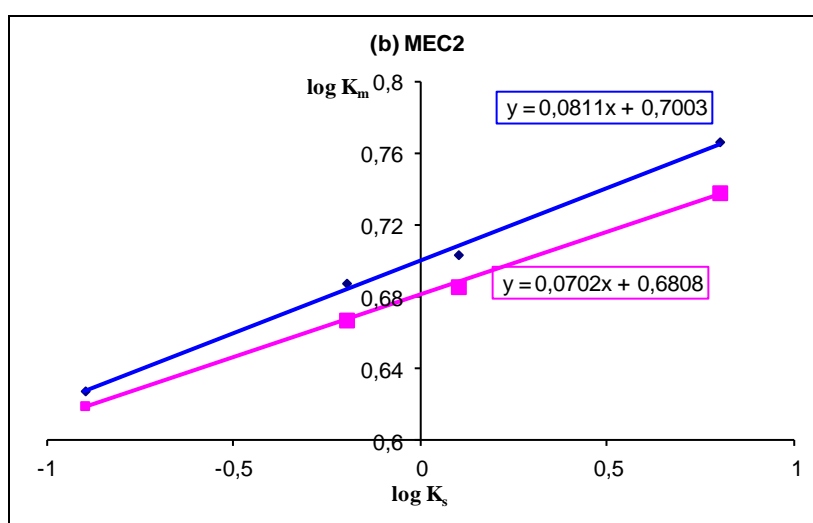
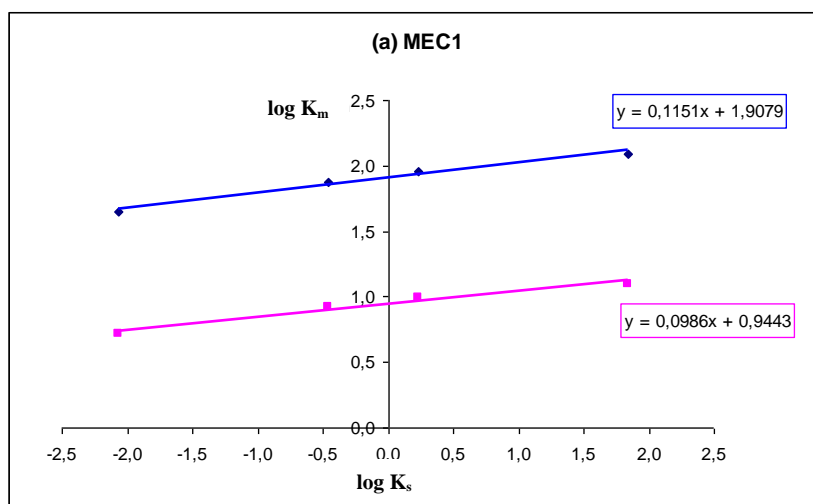


Figure 15: Disposition des phases « gel » (rectangles hachurés de fraction f_1) et « intergel » (rectangles blancs de fraction $f_2 = 1 - f_1$) en parallèle (1) et en série (2) entre deux sections unitaires équipotentielles.

La phase gel est un milieu neutre nanoporeux, qui contient tous les sites fonctionnels, les ions mobiles les neutralisant, la matrice polymère et de l'eau. La solution interstitielle neutre (phase intergel), supposée être la même que la solution d'équilibre, remplit les parties internes des méso-et macro-pores ainsi que les fissures et cavités. Ainsi, les cations et anions contribuent tous les deux à la conductivité. Par contre, dans la phase gel, presque seuls les contre-ions mobiles assurent la conductivité. Les co-ions y sont présents en très faibles quantités qui peuvent augmenter avec la concentration externe. Dans le cas des MEIs ayant des capacités d'échange relativement élevées (cas des membranes Neosepta® utilisées dans ce travail, sauf la MEA1U) en équilibre dans des solutions diluées (~ 0,5 M) les quantités de co-ions dans la phase gel restent négligeables. D'un autre côté, avec l'augmentation de la concentration de la solution externe (tout en restant en dessous de 0,5 M), l'absorption d'eau par la MEI diminue légèrement ce qui peut entraîner une faible diminution de la mobilité des contre-ions. Pour ces raisons, la conductivité spécifique de la phase gel ne varie que peu avec la variation de la concentration de la solution externe, d'où elle peut être considérée comme constante. En pratique, dans la gamme de concentrations $0,1 c_{iso} < c < 10 c_{iso}$ (avec c_{iso} est la concentration d'isoconductance) la variation de la conductivité membranaire κ_m avec la concentration de la solution externe peut être approximativement décrite par l'Eq. (III.1) [15] :

$$\log(\kappa_m) = f_1 \log(\kappa_g) + f_2 \log(\kappa_s) \quad (\text{III. 1})$$

où κ_g et κ_s sont les conductivités de la phase gel et de la solution externe, respectivement. Les pentes des droites, $\log(\kappa_m) = f(\log(\kappa_s))$, donnent les valeurs de f_2 pour les différentes MEIs. Ces valeurs et leurs variations entre les échantillons neufs et usagés sont données par les courbes des figures 16 a-d et les valeurs de f_2 obtenues sont groupées dans la figure 17 et présentées sous forme d'un histogramme sur bâton.



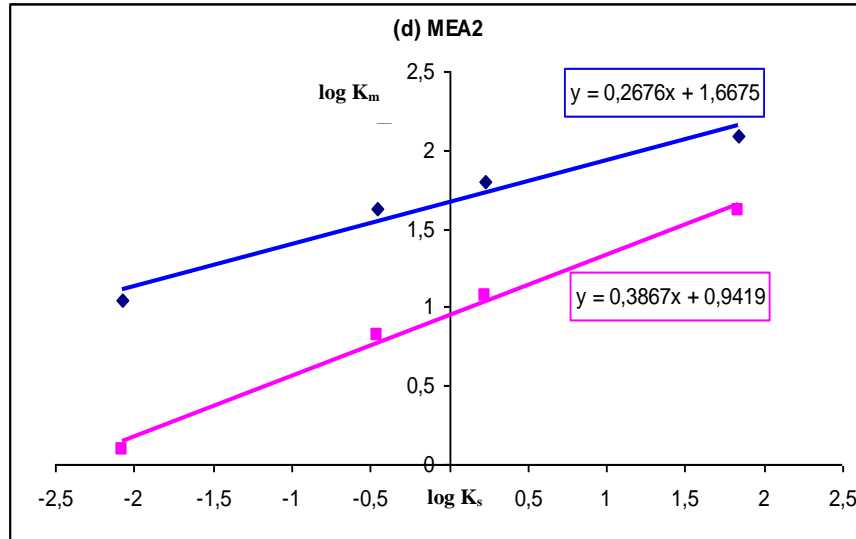


Figure 16a-d : Relation entre $\log(\kappa_m)$ et $\log(\kappa_s)$ des différents MEIs neuves (♦) et usagées (■) dans du NaCl (0,1 mol.L⁻¹).

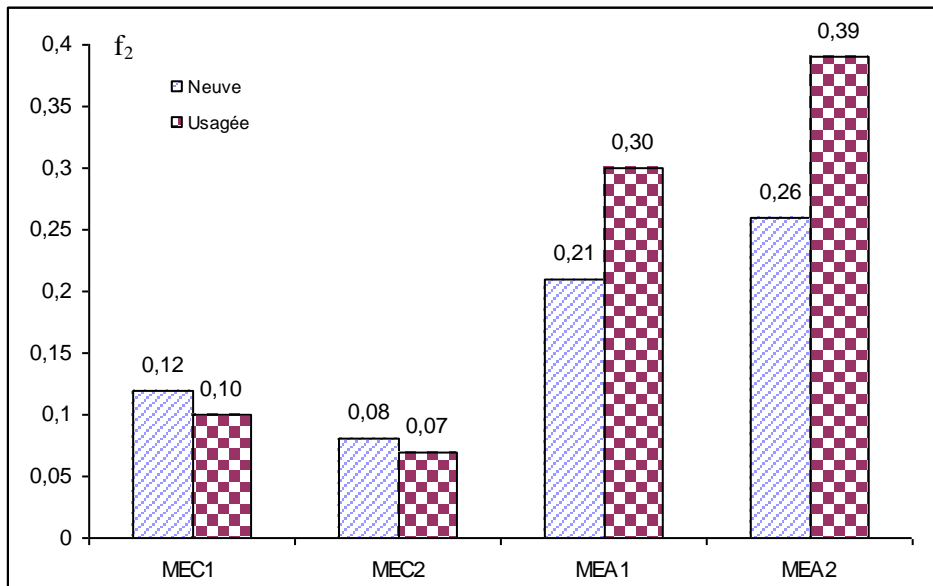


Figure 17: Fraction de la phase de l'inter-gel, f_2 , des MEIs neuves et usagées.

Les courbes des figures 16 a-d montrent bien une linéarité entre $\log(\kappa_m)$ et $\log(\kappa_s)$ ce qui prouve encore une autre fois la validité du modèle microhétérogène. Les valeurs obtenues avec les membranes neuves sont en adéquation avec celles publiées par d'autres auteurs [9-13] et [17-21] (voir tableau 8).

Les deux MECs ne montrent que peu de variations dans les valeurs de f_2 (surtout pour MEC2) ce qui laisse penser que la phase inter-gel (et par conséquent le volume de la phase gel) de ces deux membranes n'est pas trop altérée suite à leurs utilisations en ED.

Cependant, les MEAs voient leurs phases intergel augmentées considérablement ($\sim + 50\%$). Si ce résultat est attendu pour la MEA1 (au vue des résultats précédents), il l'est moins pour la MEA2.

Sur les huit membranes étudiées, sept peuvent être considérées avoir une capacité d'échange suffisamment élevée pour que le modèle microhétérogène soit applicable. Toutefois, pour la membrane AEM1U, de capacité d'échange égale à $0,23 \text{ meq.g}^{-1}$ de membrane sèche, nous pensons que l'exclusion de Donnan entre les phases inter-gel et gel (qui contiendra des ions Na^+ et Cl^- supplémentaires) n'est plus vérifiée et par conséquent la valeur de $f_2 = 0,30$ que nous venons de déterminer est un peu sous-estimée. C'est d'ailleurs ce que nous observons dans le cas de la MEA2 où f_2 passe de 0,26 à 0,39.

Tableau 8 : Différentes valeurs de f_2 obtenues par d'autres auteurs dans une solution de NaCl.

Membranes		f_2	Réf
MECs	CM2	0,07	[17]
	CMS	0,13	[18]
	MC-100	0,06	[9]
	CMV	0,10	[19]
	MK-100	0,06	[9,20]
	Nafion-117	0,05	[21]
MEAs	MA-100	0,11	[9]
	ACS	0,29	[22]
	AMX	0,28	[10]
	MA-40	0,30	[9]
	MA-41	0,20	[9]

VIII. Perméabilité ionique

L'étude comparative basée sur la mesure de la perméabilité ionique (P_s) est menée sur deux couples de MEIs.

La méthode de détection doit être aussi précise que sensible, puisque les concentrations C_s sont très faibles. Nous avons adopté, alors, la méthode conductimétrique [25,26] pour la détermination de P_s car elle reste facile à mettre en œuvre, sensible et précise.

Intéressés par le début du phénomène de diffusion de l'électrolyte à travers la MEI, nous n'avons relevé les valeurs de σ_s que pendant la première heure de transfert. Puisque l'acquisition des valeurs de σ_s ne peut commencer avant de remplir complètement les deux compartiments et chasser les bulles d'air (temps pendant lequel une faible quantité d'électrolyte traverse la MEI), on obtient toujours une conductivité initiale légèrement supérieure à celle de l'eau ultrapure. Nous avons ramené cette conductivité initiale à zéro

par simple soustraction de la valeur initiale à toutes les valeurs des courbes expérimentales.

Nous nous sommes limités dans cette présentation aux membranes les plus affectées par le vieillissement, en l'occurrence MEC1 et MEA1. Pour cela une série de courbes a été tracée (figures 18 a-f pour la MEC1 et figures 19 a-f pour la MEA1 ; a-c dans NaCl et d-f dans HCl).

L'ensemble des courbes montre que :

- o Pour un électrolyte et une membrane donnée, la concentration du compartiment aval a augmenté presque linéairement avec le temps, surtout après quelques centaines de secondes correspondant à l'établissement de l'état stationnaire.
- o Pour une concentration de NaCl ou de HCl et un temps donné, les membranes neuves présentent une concentration C_s significativement plus élevée à celle des membranes usagées.

Dans le tableau 9, nous avons regroupé les valeurs de P_s déterminées à partir des courbes des figures 18 et 19. En effet, ces courbes nous ont permis de calculer les coefficients directeurs des tangentes des états stationnaires $\left(\frac{dC_s}{dt}\right)$, généralement observés après 2000 secondes d'expérimentation. Nous déterminons par conséquent le coefficient $\left(\frac{dn_s}{dt}\right)$ puis la perméabilité définie par l'équation II.22 mise sous la forme suivante (III.2).

$$P_s = J_s \frac{e_m}{C_{s0} - C_s} \quad (\text{III. 2})$$

avec $J_s = \frac{1}{A} \frac{dn_s}{dt} \quad (\text{III. 3})$

Afin de mieux comparer les valeurs de P_s , nous avons reporté dans le tableau 8, et pour chaque membrane étudiée, le rapport des perméabilités $\frac{P_s(\text{MEIN})}{P_s(\text{MEIU})}$.

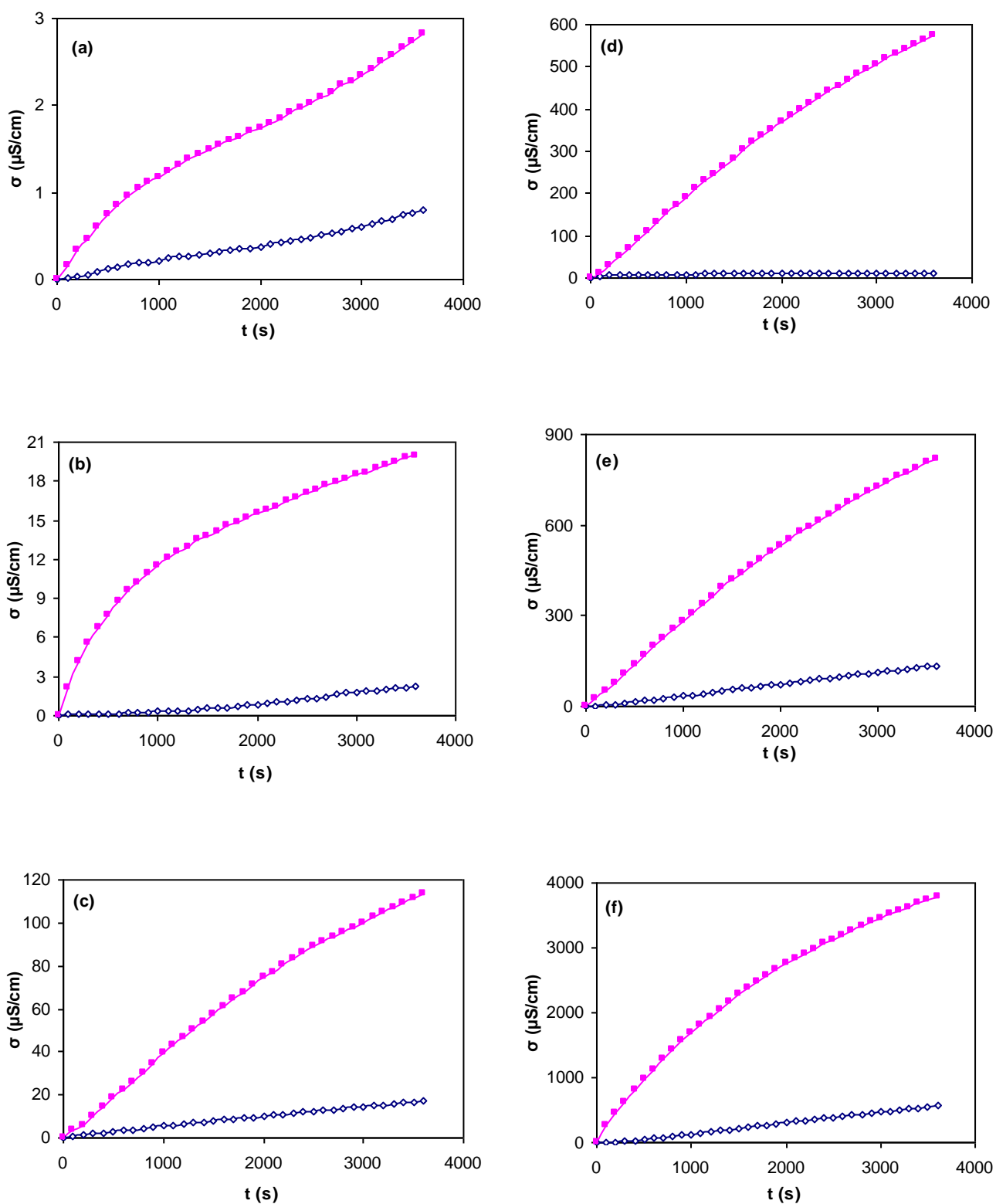


Figure 18a-f : Comparaison des différentes courbes $\sigma = f(t)$ des MEC1N (■) et MEC1U (◇) en présence du NaCl (a-c) / HCl (d-f) à différentes concentrations: 0,05 M (a/d), 0,1 M (b/e) et 0,5 M (c/f).

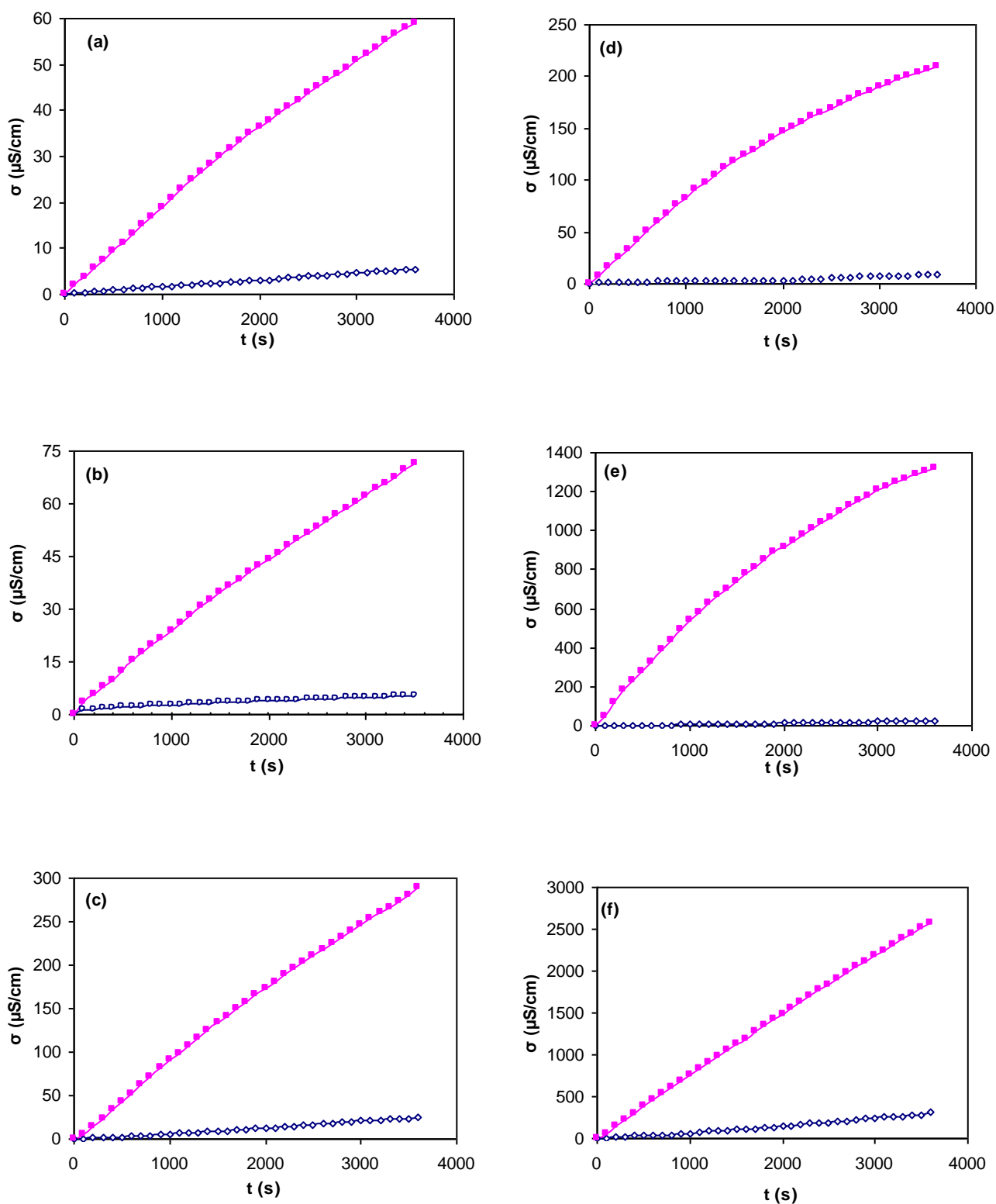


Figure 19a- f : Comparaison des différentes courbes $\sigma = f(t)$ des MEA1N (■) et MEA1U (◇) en présence du NaCl (a-c) / HCl (d-f) à différentes concentrations: 0,05 M (a/d), 0,1 M (b/e) et 0,5 M (c/f).

Nous pouvons observer que :

- L'ordre de grandeur des coefficients de perméabilité ($10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$) est conforme à celui trouvé dans la littérature [22] ce qui confirme la validité des mesures effectuées.
- Pour une membrane donnée, la perméabilité à l'acide chlorhydrique est nettement plus élevée que celle obtenue avec du NaCl. Nous notons plus particulièrement la fuite importante de HCl à travers la membrane MEA1N, chose bien connue pour ce type de membrane. Dans ce cas, le contre-ion est identique (Cl^-) mais la différence de comportement s'explique par la présence du proton. Cette fuite élevée du HCl a été principalement attribuée à la plus grande sorption d'acide dans les membranes de type Neosepta[®], ainsi qu'à la grande mobilité du proton dans la membrane [27]. Cependant, on pourrait remarquer que les fuites d'acide ont été beaucoup plus faible dans la membrane usagée que dans la neuve. D'après le tableau 2, nous avons noté que la teneur en eau et l'épaisseur des MEAs étaient plus élevées pour la membrane usagée. Par conséquent, le HCl a été bien absorbé par la MEA1, mais il a rencontré plus de difficultés à passer. Cela pourrait être attribué au degré de colmatage élevé de cette membrane. Des recherches antérieures ont révélé que, généralement, les membranes échangeuses d'anions ont été très sensibles au colmatage par des composés organiques [28,29].

Tableau 9 : Valeurs de la perméabilité ionique dans les différents cas étudiés.

Electrolyte	C_{s0} (M)	MEC			MEA		
		$P_s(\text{MEC1N})$	$P_s(\text{MEC1U})$	$\frac{P_s(\text{MEC1N})}{P_s(\text{MEC1U})}$	$P_s(\text{MEA1N})$	$P_s(\text{MEA1U})$	$\frac{P_s(\text{MEA1N})}{P_s(\text{MEA1U})}$
		$(10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1})$			$(10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1})$		
NaCl	0,05	0,25	0,09	2,8	3,50	0,42	8,5
	0,10	0,57	0,12	4,9	3,60	0,45	8,0
	0,50	0,86	0,14	6,1	3,70	0,47	7,9
HCl	0,05	8,80	1,00	8,5	3,70	0,52	7,2
	0,10	9,90	1,10	8,6	7,39	0,82	9,1
	0,50	10,20	1,50	6,8	8,19	1,00	8,1

- Pour un électrolyte et une concentration donnés, nous observons une forte décroissance de la perméabilité ionique (presque un ordre de grandeur) suite à l'utilisation de ces membranes dans le procédé en question.

- Le rapport des perméabilités $\frac{P_s(\text{MEIN})}{P_s(\text{MEIU})}$ est souvent plus important dans le cas de la MEA que dans le cas de la MEC.
- Pour une membrane donnée, on remarque que le rapport des perméabilités $\frac{P_s(\text{MEIN})}{P_s(\text{MEIU})}$ est plus élevé dans le cas de l'électrolyte HCl que dans le cas du NaCl, et cela est vérifié quelle que soit la concentration de l'électrolyte.

Trois explications sont possibles mais elles restent à être confirmées par d'autres analyses et mesures :

- o Les sites fonctionnels se combinent avec des ions polyvalents (Ca^{2+} , Mg^{2+} ,...) contenus dans la solution traitée et deviennent inactifs (inhibition), ce qui fait que la membrane perd de son caractère hydrophile et tend à se transformer en un film inerte hydrophobe gonflant moins. Cette hypothèse est à exclure pour la MEA1 du fait de la grande augmentation de sa teneur en eau (voir tableau 2), et ne peut être confirmée ou infirmée qu'après l'analyse élémentaire au RX.
- o Les attaques chimiques et les opérations d'électrodialyse ont dégradé et éliminé une grande partie des sites fixes. Ainsi, les membranes deviennent moins sélectives et possèdent des espaces interstitiels libres plus grands. Ceci pourrait expliquer la grande augmentation de la teneur en eau de la MEA1, dont les sites fonctionnels pyridinium sont plus sensibles aux variations du pH que les sites sulfoniques de la MEC1. Ce résultat est cohérent avec les conclusions de Dammak et coll. [30] qui ont étudié le vieillissement des MEIs dans des milieux oxydants.
- o L'utilisation intensive de ces membranes en présence de milieux chargés en molécules organiques engendre un colmatage des interstices laissés libres par les chaînes macromoléculaires et les sites pyridinium. Ainsi, la membrane la plus affectée, en l'occurrence la MEA1, voit son épaisseur augmentée (+13%) par l'absorption et/ou l'adsorption de ces molécules. Sa densité reste approximativement constante car l'apport de masse dû à la présence de ces molécules organiques est compensé par l'augmentation du volume.

IX. Courant limite et nombre de transport du contre-ion

Les courbes intensité – potentiel ont été réalisées pour les huit membranes étudiées et elles sont regroupées par paire dans les figures 20 (a-b) et 21 (a-b). Nous remarquons déjà que l'allure de ces courbes, même pour les membranes usagées, est identique à celle largement publiée dans la littérature [7,31].

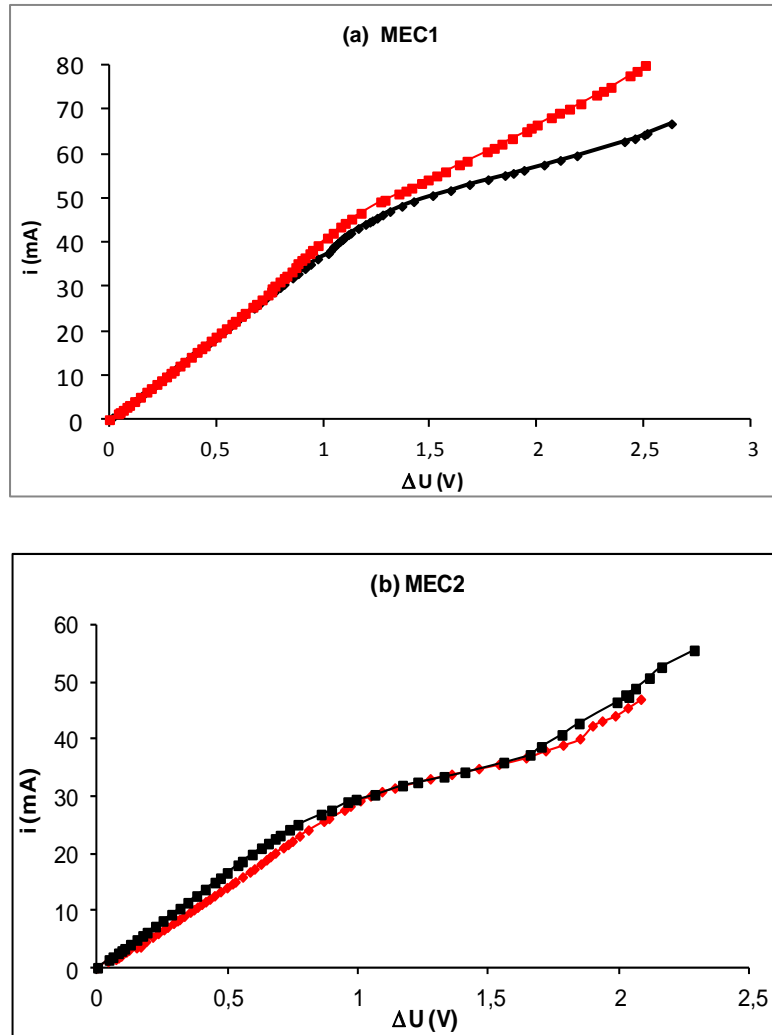


Figure 20 a-b: Courbes intensité – potentiel des MECs (■) neuves et (■) usagées. (a) cas de la MEC1, (b) cas de la MEC2.

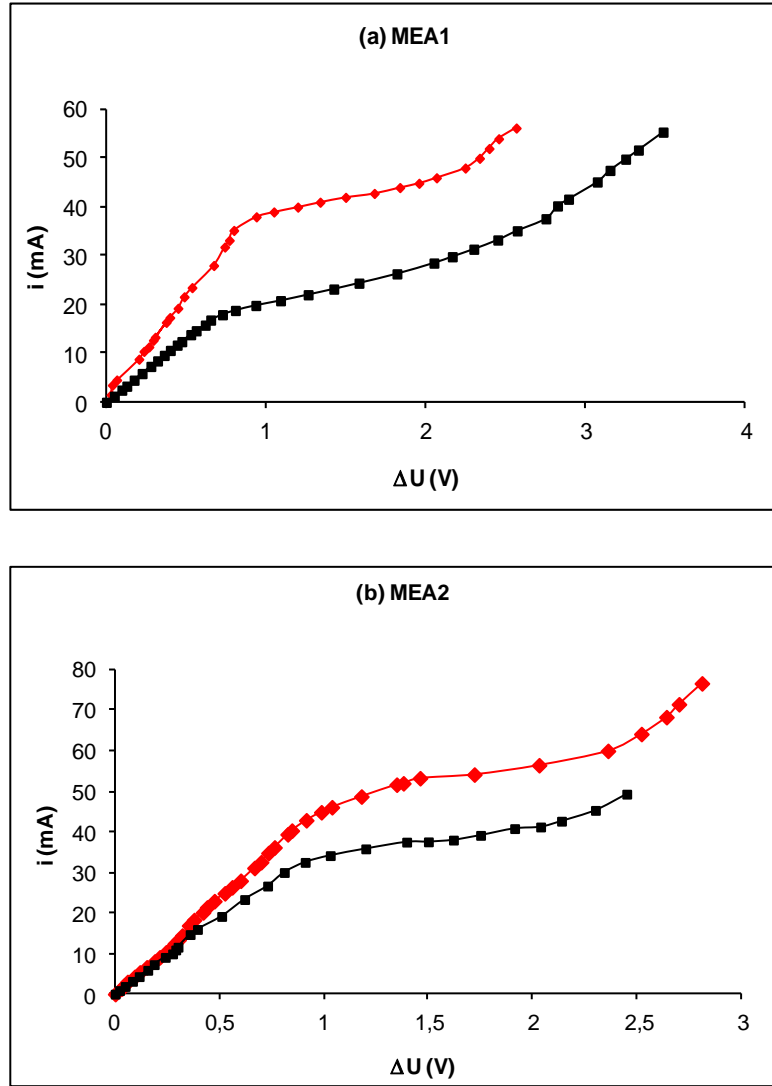


Figure 21 a-b : Courbes intensité – potentiel des MEAs (■) neuves et (■) usagées. . (a) cas de la MEA1, (b) cas de la MEA2.

A partir de ces courbes nous avons déterminé les densités de courants limites en utilisant la méthode des tangentes (tout en tenant compte bien évidemment de la surface de transfert qui est de $3,14 \text{ cm}^2$) et représenté les résultats dans l'histogramme en bâton de la figure 22. Ce diagramme montre que les densités de courant limite restent insensibles au vieillissement pour les deux MECs et la MEA2, mais diminuent fortement (presque de moitié) pour la MEA1.

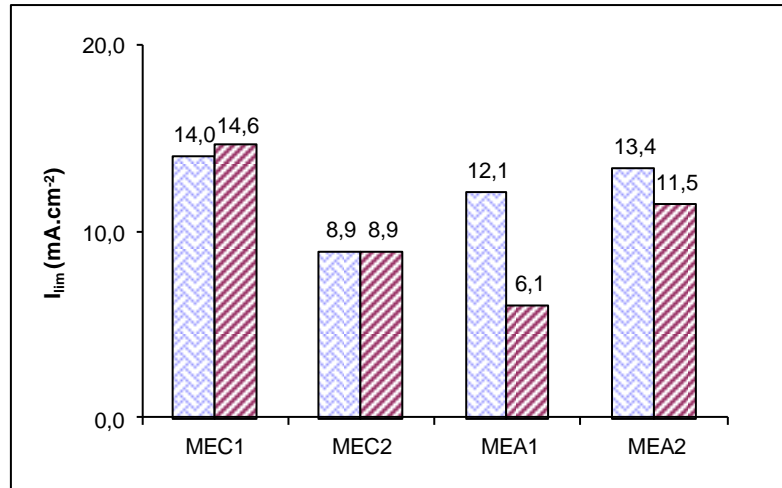


Figure 22: Valeurs des courants limites (I_{lim}) des différentes MEIs neuves (■) et usagées (■).

Nous avons par la suite mesuré les nombres de transport des contre-ions (Na^+ pour les MECs et Cl^- pour les MEAs) à partir des mesures du potentiel de membrane et des équations établies au chapitre II. Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure 23. Chaque valeur de cette figure est la moyenne de trois mesures avec une répétabilité voisine de 0,02.

Comme attendu, nous remarquons que la MEC1 et la MEA1 voient leur nombre de transport de contre-ions diminuer alors qu'ils sont presque constants pour la MEC2 et MEA2.

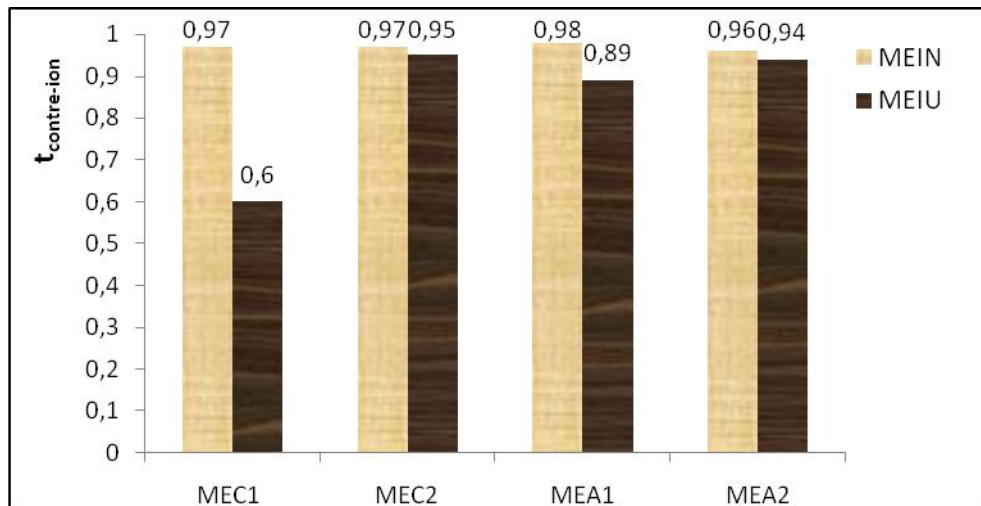


Figure 23: Valeurs des nombres de transport : $t_{\text{contre-ion}}$ (Na^+ pour les MECs Cl^- pour les MEAs).

L'expression du courant limite pour une membrane idéalement permselective est donnée par

la relation $I_{lim} = \frac{C'.D.F}{\delta(1-t_+)}$ et ne fait apparaître qu'un seul paramètre dépendant de la

membrane, en l'occurrence le nombre de transport du contre-ion ; les autres (C' , D et δ)

dépendent de la solution et du régime hydrodynamique. Ainsi, au vue des valeurs de la figure 23 et des incertitudes de mesures, il apparaît logique que les densités du courant limite restent presque identiques pour la MEC2 et la MEA2 usagées et neuves.

Pour la MEC1 et la MEA1 nous attendions une forte diminution des densités de courants limites, d'un facteur 12 et 5 respectivement, car les termes $(1 - t_+)$ varient fortement entre les échantillons neufs et usagés. Dans les deux cas, nous sommes loin de ces prévisions. Pour mieux expliquer ces écarts, nous avons analysé plus en détail les courbes courant – potentiel des MEAs et effectué des analyses élémentaires à la surface et dans la masse de toutes les membranes neuves et usagées.

L'analyse des courbes courant-potentiel est faite selon la méthode proposée par Lee et al [31] et décrite au chapitre I. Ces auteurs se basent sur l'évolution de trois paramètres (courant limite, rapport R_3/R_1 et longueur du palier) pour conclure sur la présence ou pas de colmatage dans les MEAs. Nous avons donc déterminé ces paramètres selon le modèle donné par la figure 24. Ils sont regroupés dans le tableau 10.

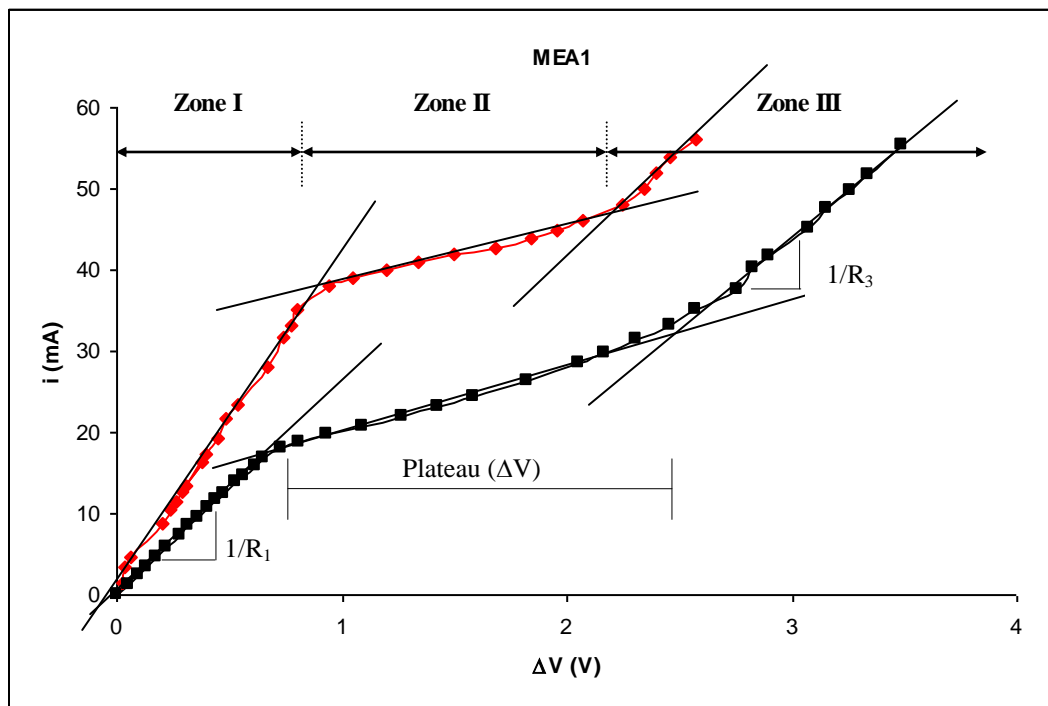


Figure 24: Exemple d'exploitation des courbes courant – potentiel selon la méthode de Lee et al [31].

Tableau 10 : Valeurs des caractéristiques des deux MEAs selon la méthode de Lee et al. [31].

	I_{lim} (mA.cm ⁻²)	R_3/R_1	Longueur du plateau (V)
MEA1N	12,1	1,32	1,37
MEA1U	6,1	1,89	1,05
Ecart relatif (%) entre MEA1U et MEA1N	-49	+43	-23
MEA2N	13,4	1,23	1,34
MEA2U	11,5	1,40	1,12
Ecart relatif (%) entre MEA2U et MEA2N	-14	+14	-16

D'après ce tableau, les 3 indicateurs convergent tous vers la confirmation d'un colmatage important de la MEA1 et un colmatage très léger de la MEA2. Ce colmatage se fait par incrustation des ions tartrate à la surface de la membrane engendrant ainsi une diminution de l'angle de contact, ce qui est en parfaite cohérence avec les résultats obtenus dans le paragraphe III de ce chapitre (qualitativement et quantitativement).

Pour la MEC1, les courbes courant-potentiel ne montrent pas de colmatage avéré de la surface de cette membrane. La forte variation du nombre de transport peut être expliquée par une importante chute de la capacité d'échange et des concentrations des sites fonctionnels.

X. Analyse élémentaire par spectroscopie de dispersion d'énergie par rayon X

Pour chacune des huit membranes étudiées, nous avons effectué une analyse élémentaire en surface et dans la masse. Les résultats obtenus sont donnés par les figures 25 (pour les MECs) et 26 (pour les MEAs) et sont regroupés par couple « neuf – usagé ». Nous avons normalisé les spectres en prenant comme base le pic correspondant à l'élément platine. Il nous a été impossible de visualiser le pic de l'azote et ce malgré des modifications effectuées sur l'appareil (élément trop léger pour qu'il soit détecté avec le matériel employé).

Les figures montrent :

- 1- Très peu de modifications sur la MEC2 : les pics du soufre et du sodium équilibrant les sites fonctionnels sont presque inchangés entre les échantillons neuf et usagé. Aucune présence de cations bivalents n'a été décelée. Cela est cohérent avec les valeurs de la capacité d'échange et toutes les autres grandeurs mesurées pour cette membrane, qui présente une bonne tenue lors des opérations d'ED.

- 2- Une forte diminution de la hauteur des pics correspondant au soufre et au sodium et aucune présence d'ions bivalents n'a été remarquée pour la MEC1, ce qui prouve que les sites fonctionnels sont éliminés de cette membrane et qu'ils ne sont pas inhibés par des cations comme du Ca^{2+} ou Mg^{2+} : absence d'empoisonnement. Ce résultat est confirmé par l'analyse IRTF en transmittance puisque la hauteur des bandes à 1010, 1040, 1130, 1190 et 1235 cm^{-1} a fortement baissé (voir paragraphe III de ce chapitre).
- 3- Les pics du sodium dans le cas des spectres des MECs correspondent au contre-ion équilibrant les sites fonctionnels, ce qui explique la bonne corrélation entre les pics du soufre et du sodium.
- 4- Une augmentation des pics correspondant au soufre et à l'oxygène dans les deux MEAs (figures 27 et 28). Ceci peut s'expliquer par l'empoisonnement des MEAs par des ions polyvalents soufrés, tels que l'ion sulfate SO_4^{2-} ou l'ion sulfite SO_3^{2-} , et/ou par le transfert des sites sulfoniques perdus par les MECs. Nous pensons que cette dernière possibilité est minoritaire et ne peut être toute seule à l'origine de cette contamination.
- 5- Pour la MEA1, l'augmentation du pic correspondant à l'oxygène peut être due aussi bien à l'empoisonnement de cette membrane par les anions SO_4^{2-} et SO_3^{2-} ainsi qu'à la présence d'autres molécules riche en cet élément, en l'occurrence les ions tartrates et les polyphénols. L'analyse IRTF confirme la présence de groupements C=O à la surface de la MEA1U alors que les MEA1N n'ont que de très faibles quantités de ce groupement (voir figures 27). Le colmatage de cette membrane est donc confirmé ce qui explique encore une fois l'augmentation du caractère hydrophile de cette membrane après usage.
- 6- Une faible diminution des hauteurs des pics de chlore pour la membrane MEC2, mais une forte diminution de ce pic pour les membranes MEC1, MEA1 et MEA2. Puisque les membranes ont été toutes traitées de la même manière, nous estimons faible l'influence de la présence éventuelle de NaCl dans ces membranes sur la différence de hauteur des pics. Ainsi, les écarts constatés sur ces hauteurs peuvent être attribués à la dégradation de la trame en PVC des trois membranes MEC1, MEA1 et MEA2. Les résultats des essais mécaniques sont cohérents avec ce constat.

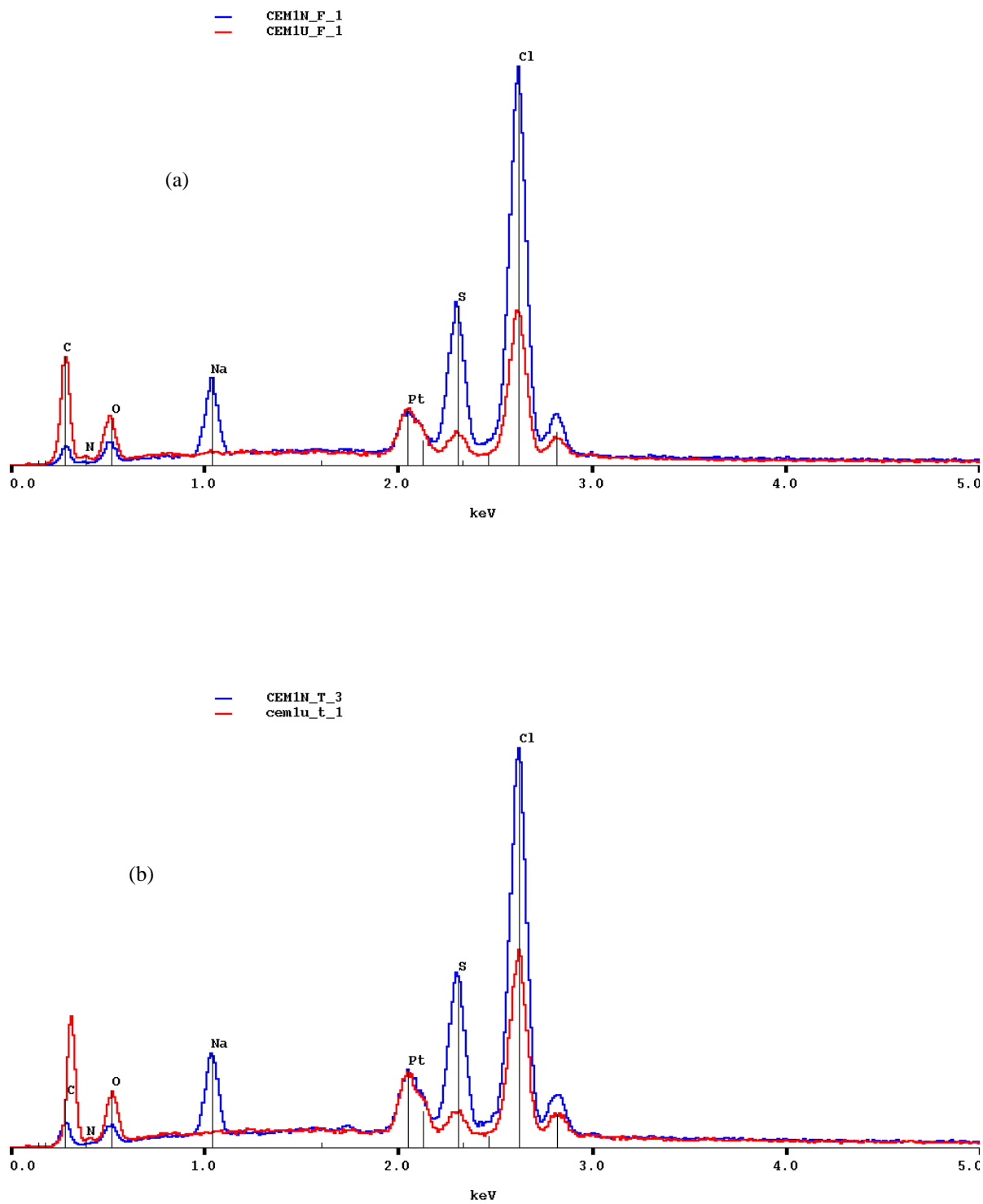


Figure 25: Spectres de l'analyse EDS de la MEC1 (neuves et usagées) en vue de face (a) et vue transversale (b).

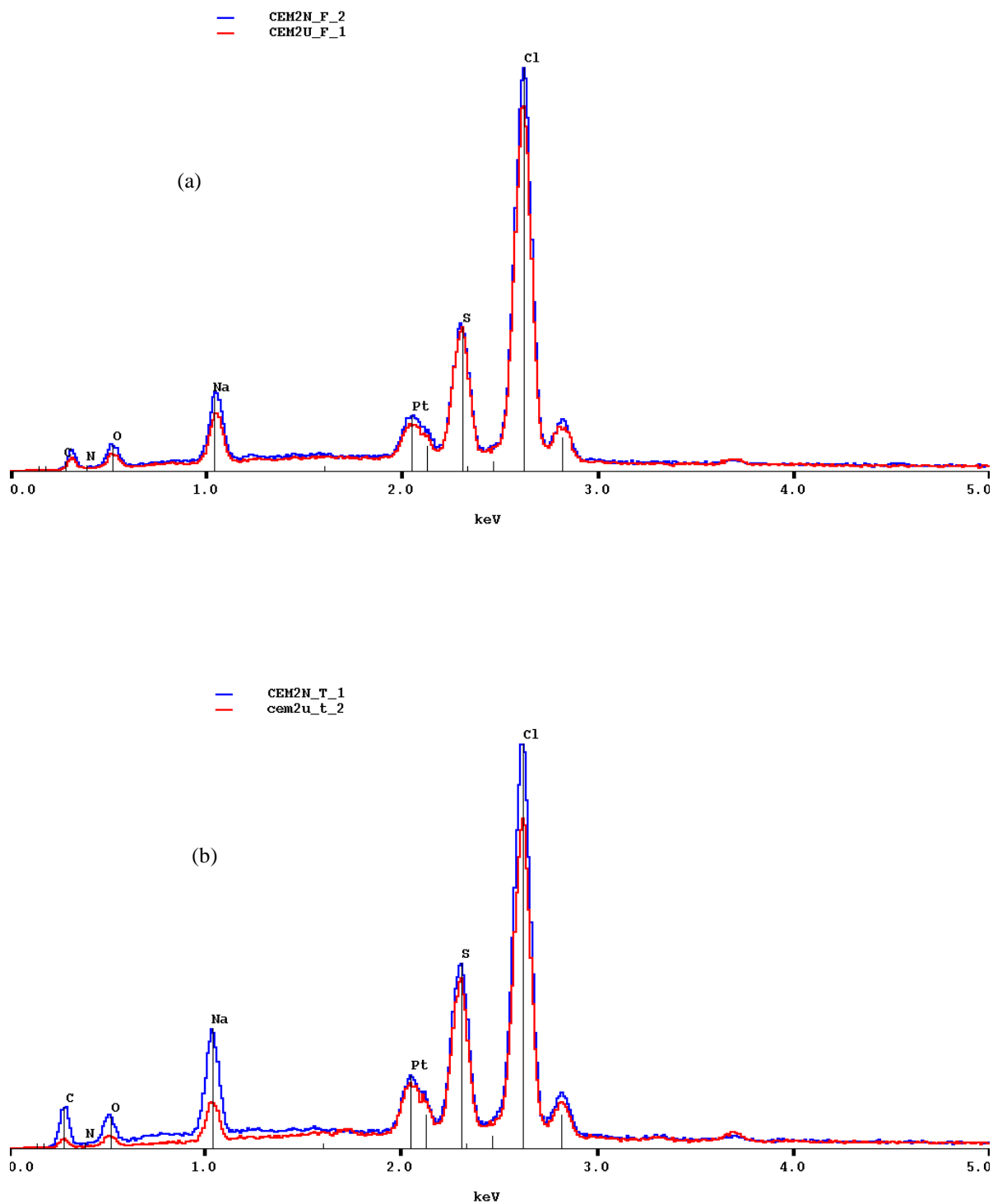


Figure 26: Spectres de l'analyse EDS de la MEC2 (neuves et usagées) en vue de face (a) et vue transversale (b).

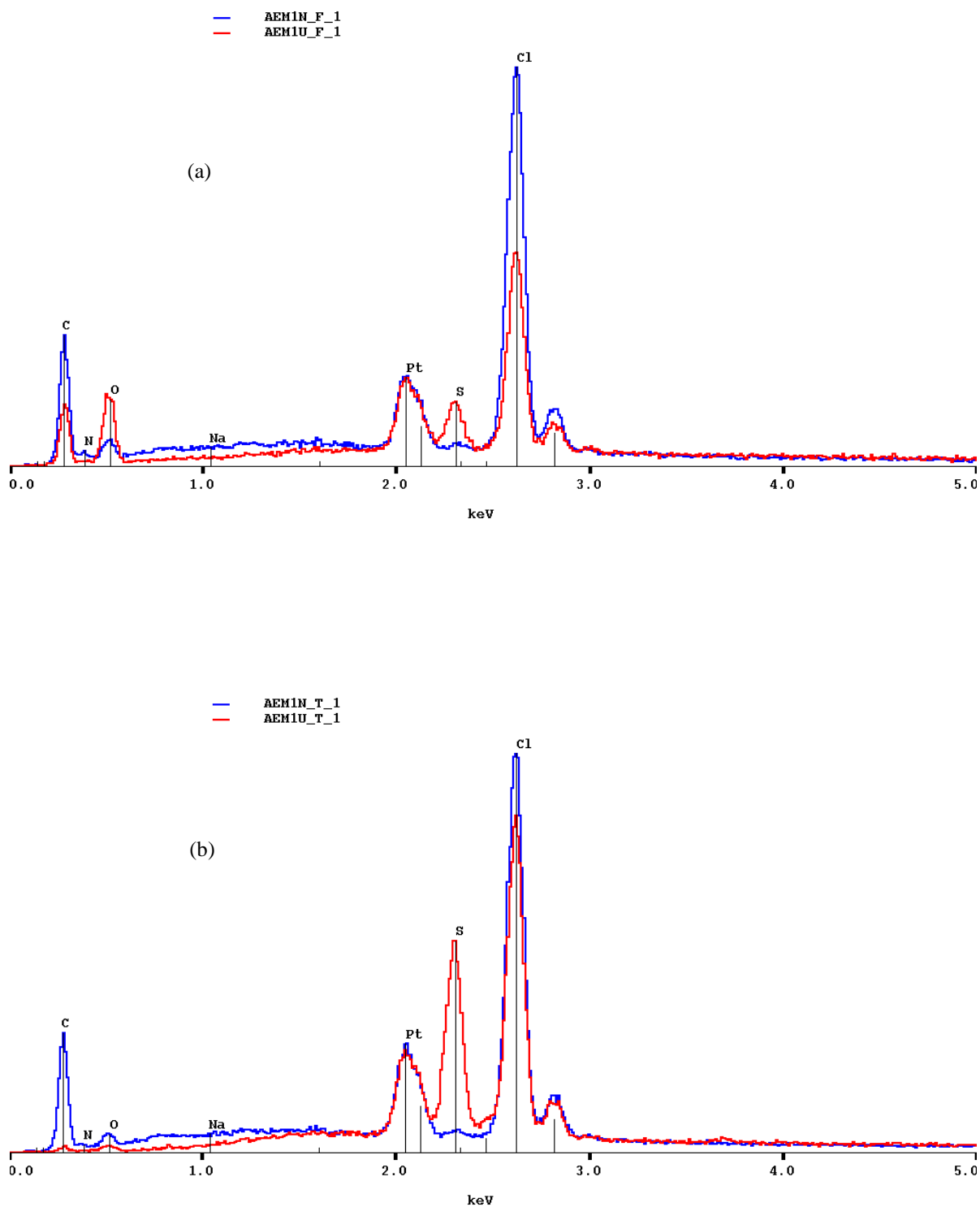


Figure 27: Spectres de l'analyse EDS de la MEA1 (neuves et usagées) en vue de face (a) et vue transversale (b).

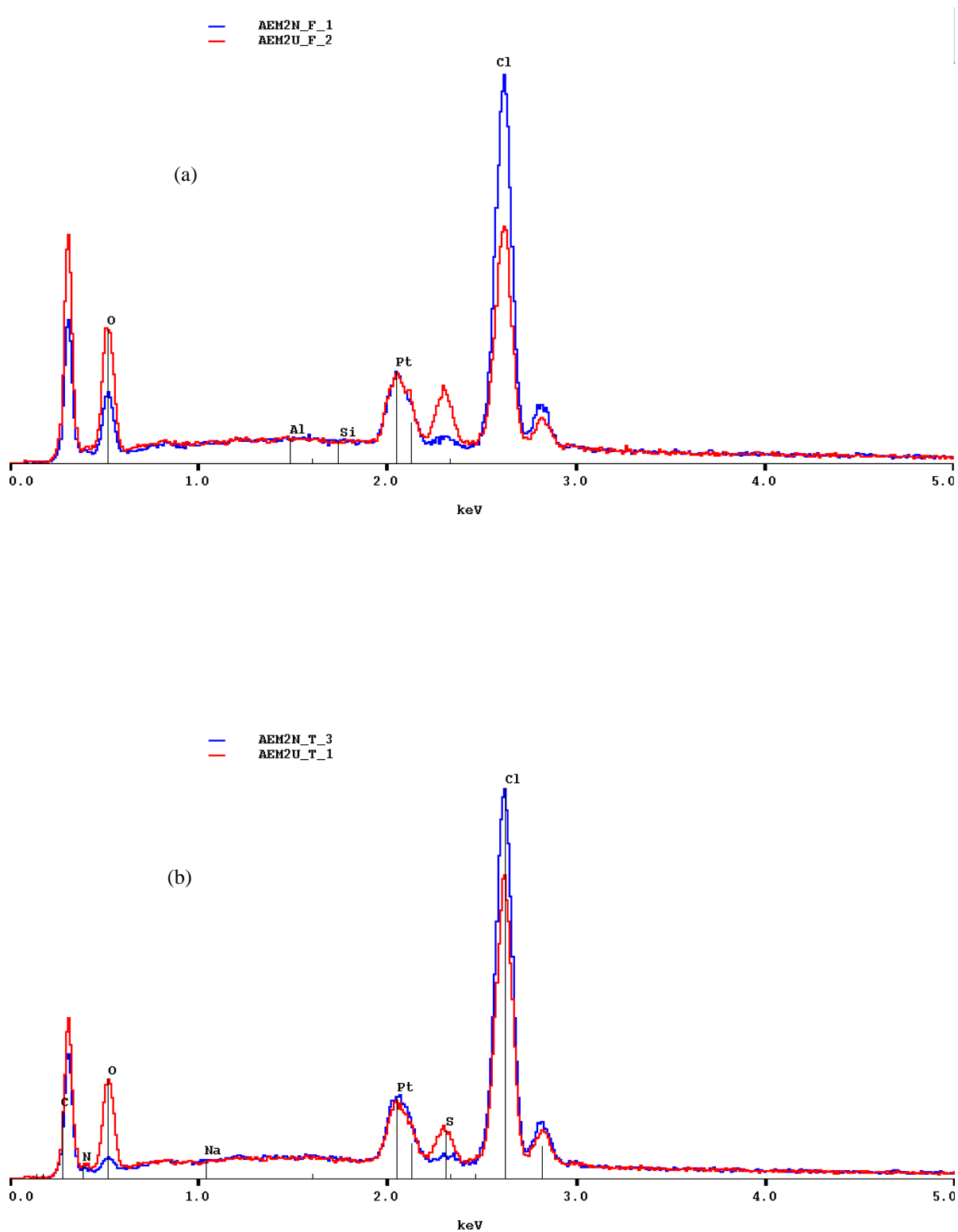


Figure 28 : Spectres de l'analyse EDS de la MEA2 (neuves et usagées) en vue de face (a) et vue transversale (b).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté nos principaux résultats expérimentaux obtenus en utilisant de nombreuses techniques de métrologie et de caractérisation des membranes échangeuses d'ions. Toutes ces techniques donnent des résultats sur des membranes neuves en parfaite cohérence avec la littérature. Certaines de ces techniques s'avèrent être plus pertinentes avec un apport scientifique important dans l'étude du vieillissement des membranes après deux ans de fonctionnement en électrodialyse.

Nous avons pu démontrer que :

- la MEC2 est la plus stable de toutes les membranes étudiées. Ses paramètres ont très peu changé et sa structure est restée presque intacte. A l'inverse, la MEA1 s'est révélée la moins stable avec des écarts très importants dans tous ses paramètres caractéristiques et structurales avant et après usage.
- des sites fonctionnels sulfoniques de la MEC1 s'éliminent au fur et à mesure de l'usure de la membrane, excluant de fait l'hypothèse d'un empoisonnement par des cations polyvalents.
- Les sites fonctionnels des MEAs sont de type pyridinium et non pas ammonium quaternaire.
- la forte diminution de la capacité d'échange de la MEA1 n'a pu être attribuée ni à l'élimination, ni à la transformation ou à l'empoisonnement des sites fonctionnels. Toutefois, un soupçon d'empoisonnement ne peut être complètement exclu vu l'apparition des éléments soufre et oxygène après usage de ce type de membrane.
- pour les deux membranes échangeuses d'anions, un colmatage de leurs deux surfaces est constaté. Toutefois, son ampleur est beaucoup plus importante dans le cas de la MEA1 que la MEA2.

Pour des études postérieures, nous préconisons la réduction du nombre d'essais à effectuer et de n'utiliser que les indicateurs principaux suivant : la capacité d'échange, les spectres IRTF en transmission, la courbe courant-potentiel, l'analyse élémentaire, l'essai de traction, et la conductivité électrique. Par ailleurs, la grande différence de comportement observée entre la MEC1 et la MEC2, d'un côté, et la MEA1 et MEA2 de l'autre côté, laisse penser que l'effet des solutions traitées, le mode et le rythme de fonctionnement et de nettoyage des

pilotes ont une influence majeure sur le vieillissement de ces membranes. Il apparaît donc primordial d'effectuer des études *ex situ* et d'autres *in situ* sous contrôle des conditions opératoires afin de mieux expliquer l'évolution de ces membranes. D'ailleurs, un travail de thèse est en cours au sein de notre groupe pour atteindre ces derniers objectifs.

Références bibliographiques

- [1] N. B. Colthup, L. H. Daly and S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, London 1990.
- [2] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy*, VCH, New York 1995.
- [3] R. Chennamsetty, I. Escobar, X. Xu, Polymer evolution of a sulfonated polysulfone membrane as a function of ion beam irradiation fluence. *J. Membr. Sci.*, 280, 253-260 (2006).
- [4] D. Xing, J. Kerres, Improvement of synthesis procedure and characterization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) for proton exchange membranes, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 9, 51-60 (2006).
- [5] R.T.S. Muthu Lakshmi, J. Meier-Haack, K. Schlenstedt, H. Komber, V. Choudhary, I.K. Varma, *Reactive and Functional Polymers*, 66, 634-544 (2006).
- [6] L. Grosmaire, S. Castagnoni, P. Huguet, P. Sistat, M. Boucher, P. Bouchard, P. Bébin, S. Deabate, *PhysChemChemPhys.*, 10, 1577-1583 (2008).
- [7] H-J. Lee, M-K. Hong, S-D. Han, J. Shim, S-H. Moon, Analysis of fouling potential in the electrodialysis process in the presence of an anionic surfactant foulant, *J. Membr. Sci.*, 325, 719-726 (2008).
- [8] R. Ghalloussi, W. Garcia-Vasquez, N. Bellakhal, C. Larchet, L. Dammak, P. Huguet, D. Grande, Ageing of ion-exchange membranes used in electrodialysis: Investigation of static parameters, electrolyte permeability and tensile strength, *Sep. Purif. Technol.*, 80, 270-275 (2011).
- [9] V.I. Zabolotsky, V.V. Nikonenko, Effect of structural membrane in homogeneity on transport properties, *J. Membr. Sci.*, 79, 181-198 (1993).
- [10] E. Volodina, N. Pismenskaya, V. Nikonenko, C. Larchet, G. Pourcelly, Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces, *J. Colloid Interfacial Sci.*, 285, 247-258 (2005).
- [11] N.P. Berezina, N.A. Kononenko, O.A. Dyomina, N.P. Gnusin, Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 139, 3-28 (2008).
- [12] L. Chaabane, G. Bulvestre, C. Larchet, V. Nikonenko, C. Deslouis, H. Takenouti, The influence of absorbed methanol on the swelling and conductivity properties of cation-exchange membranes: Evaluation of nanostructure parameters, *J. Membr. Sci.*, 323, 167-175 (2008).
- [13] N.P. GNUSIN, V.I. ZABOLOTSKY, V.V. NIKONENKO, A.I. MESHECHKOV. Development of the generalized conductance principle to the description of transfer phenomena in disperse systems under the acting of different forces. *Zh. Fiz. Khimii* (Rus. J. Py. Chem., in Russian) 54, 1518-1522 (1980).
- [14] M. Hichour, F. Persin, J. Molénart, J. Sandeaux, C. Gavach, Fluoride removal from waters by Donnan dialysis, *Sép. Pur. Tech.*, 18, 1 (2000).
- [15] P.V. Vyas, P. Ray, S.K. Adhikary, B.G. Shah, R. Rangarajan, Studies of the effect of variation of blend ratio on permselectivity and heterogeneity of ion-exchange membranes, *J. Colloid Interfacial Sci.*, 257, 127-134 (2003).
- [16] P.V. Vyas, P. Ray, R. Rangarajan, S.K. Adhikary, Electrical conductance of heterogeneous cation-exchange membranes in electrolyte solutions, *J. Phys. Chem., B* 106, 11910-11915 (2002).
- [17] V.V. Nikonenko, Transport d'ions dans les systèmes membranaires, DHDR de l'Université de Paris 12, 104-109 (2001).
- [18] L. X. Tuan, C. Buess-Herman, Study of water content and microheterogeneity of CMS cation exchange membrane, *Chemical Physics Letters*, 434, 49-55 (2007).
- [19] L.X. Tuan, M. Verbanck, C. Buess-Herman, H.D. Hurwitz, Properties of CMV cation exchange membranes in sulfuric acid media, *J. Membr. Sci.*, 284, 67-78 (2006).
- [20] V.I. Zabolotsky, V.V. Nikonenko, *Ion Transport in Membranes*, Nauka, Moscow, 1996 (in Russian).
- [21] N.P. Berezina, S.V. Timofeev, A.L. Rollet, N.V. Fedorovich, S. Durand- Vidal, Transport-structural parameters of perfluorinated membranes Nafion-117 and MF-4SK, *Russ. J. Electrochem.*, 38, 903-908 (2002).
- [22] A. Elattar, A. Elmidaoui, N. Pismenskaia, C. Gavach, G. Pourcelly, Comparison of transport properties of monovalent anions through anion-exchange membranes, *J. Membr. Sci.*, 143, 249-261 (1998).
- [23] V. Turreuil, L. Dammak, G. Bulvestre, B. Auclair, Dialysis applied to the selectivity study of cation exchange-membranes in contact with strong electrolytes, *New J. Chem.*, 12, 1463-1468 (1998).
- [24] C. Larchet, B. Auclair, V.V. Nikonenko, Approximate evaluation of water transport number in ion-exchange membranes, *Electrochimica Acta*, 49, 1711-1717 (2004).
- [25] S. Nouri, L. Dammak, G. Bulvestre, B. Auclair, Comparison of three methods for the determination of the electrical conductivity of ion-exchange polymers, *Eur. Polym. J.*, 38, 1907-1913 (2002).
- [26] T. Wen Xu, Y. Li, L. Wu, W. Hua Yang, A simple evaluation of microstructure and transport parameters of ion-exchange membranes from conductivity measurements, *Sep. Purif. Technol.*, 73-80 (2008).

- [27] A. Elmidaoui, J. Molenat, C. Gavach, Competitive diffusion of hydrochloric acid and sodium chloride through an acid dialysis membrane. *J. Membr. Sci.*, 55, 79-98 (1991).
- [28] E. Ayala-Bribiesca, G. Pourcelly, L. Bazinet, Nature identification and morphology characterization of cation-exchange membrane fouling during conventional electrodialysis, *J. Colloid Interface Sci.*, 300, 663-672 (2006).
- [29] E. Ayala-Bribiesca, G. Pourcelly, L. Bazinet, Nature identification and morphology characterization of anion-exchange membrane fouling during conventional electrodialysis, *Colloid Interface Sci.*, 308, 182-190 (2007).
- [30] L. Dammak, C. Larchet, D. Grande, Ageing of ion-exchange membranes in oxidant solutions, *Sep. Purif. Technol.*, 69, 43-47 (2009).
- [31] H-J. Lee, M-K. Hong, S-D. Han, S-H. Moon, Influence of the heterogeneous structure on the electrochemical properties of anion exchange membranes, *J. Membr. Sci.*, 320, 549-555 (2008).

CONCLUSION GENERALE

Les membranes échangeuses d'ions sont des polymères fonctionnels de structure très complexe. Elles sont utilisées dans différentes techniques dites "propres" pour leurs perméabilités et sélectivités en fonction de la charge et/ou la taille des espèces ioniques. Ces membranes sont en adaptation permanente aux évolutions des besoins industriels grâce aux avancées technologiques dans la synthèse, la modification et la mise en forme des polymères. Cependant, il reste difficile d'estimer la durée de vie de ces matériaux qui peut-être très variable d'un type ou d'une application à l'autre. Les MEIs, tout comme les membranes poreuses, tendent à perdre de leurs propriétés physico-chimiques et séparatives tout au long de leur utilisation. Le vieillissement de ces matériaux s'accompagne d'une diminution du rendement des opérations et de l'augmentation de leurs coûts : surconsommation d'énergie et/ou remplacement plus fréquent des MEIs. Ainsi, l'évaluation de la durée de vie d'une MEI à la sortie de sa chaîne de production, ou de son degré de vieillissement après une certaine durée d'utilisation, constitue un élément très important dans la sélection des matériaux, dans la maîtrise des coûts opérationnels (investissement et fonctionnement) et dans la réduction des volumes des polymères à recycler.

Le groupe de recherche Matériaux Poreux et Membranes de l'équipe Systèmes Polymères Complexes de l'ICMPE a lancé un nouvel axe de recherche qui porte sur l'étude du comportement à long-terme des membranes échangeuses d'ions.

Forcés de constater à travers notre analyse bibliographique le contraste entre le nombre et le niveau des études menées sur le vieillissement des MEIs en piles à combustibles d'un côté, et en électrodialyse de l'autre côté, nous nous sommes proposés d'effectuer une première étude du phénomène de vieillissement de différentes membranes échangeuses de cations ou d'anions utilisées en électrodialyse pour l'industrie agroalimentaire.

Les membranes sont fournies par un partenaire industriel français. Elles sont fournies par paires : échantillon neuf et échantillon ayant servi pendant 2 ans dans un procédé d'électrodialyse.

Notre étude est basée sur la comparaison de plusieurs caractéristiques physico-chimiques et structurales des échantillons neufs et usagés. Ainsi, nous avons effectué des mesures de la capacité d'échange, de la teneur en eau, de la densité, de l'angle de contact, de la conductivité électrique membranaire, de la perméabilité ionique, du courant limite, du nombre de transport du contre-ion, du module d'Young et de la résistance à la traction. Aussi, des analyses au MEB, à l'IRTF, en transmission et en EDS ont été menées.

Nous avons pu démontrer que :

- la MEC2 est la plus stable de toutes les membranes étudiées. Ses paramètres ont très peu changé et sa structure est restée presque intacte. A l'inverse, la MEA1 s'est révélée la moins stable avec des écarts très importants dans tous ses paramètres caractéristiques et structurales avant et après usage.
- des sites fonctionnels sulfoniques de la MEC1 s'éliminent au fur et à mesure de l'usure de la membrane, excluant de fait l'hypothèse d'un empoisonnement par des cations polyvalents.
- la forte diminution de la capacité d'échange de la MEA1 n'a pu être attribuée ni à l'élimination, ni à la transformation ou à l'empoisonnement des sites ammonium quaternaire. Toutefois, un soupçon d'empoisonnement ne peut être complètement exclu vu l'apparition des éléments soufre et oxygène après usage de ce type de membrane.
- pour les deux membranes échangeuses d'anions, un colmatage de leurs deux surfaces est constaté. Toutefois, son ampleur est beaucoup plus importante dans le cas de la MEA1 que la MEA2.

Les verrous technologiques et scientifiques rencontrés dans le présent travail sont assez nombreux :

- La machine de traction ne permet de travailler qu'en environnement sec. Egalement, l'appareil de DMA ne permet pas de caractériser mécaniquement les MEIs hydratées.
- La composition exacte des membranes est protégée par des secrets industriels, ce qui a rendu encore plus difficile l'exploitation des spectres IRTF et ATR.
- L'appareil d'EDX n'est pas sensible à l'azote ce qui ne permet pas de trancher quant à l'évolution des sites fonctionnels des MEAs.
- Nous n'avons pu étudier des MEIs usagées à des intervalles de temps plus réduits vu que nos échantillons vieillis sont issues d'un procédé d'électrodialyse qu'à la fin de son cycle de vie (après deux ans d'usage).

Pour des études postérieures, nous préconisons la réduction du nombre d'essais à effectuer et de n'utiliser que les indicateurs principaux suivant : la capacité d'échange, les spectres IRTF en transmission, la courbe courant-potentiel, l'analyse élémentaire, l'essai de traction, et la

conductivité électrique.

La suite logique de ce travail consiste à :

- étudier la cinétique de vieillissement des MEIs sur une période minimale de deux ans avec des périodes de prise d'essais courtes (2 à 3 mois).
- Concevoir des protocoles de vieillissement contrôlé et accéléré ex situ, dans une première étape, et in situ dans une seconde étape. Ces protocoles doivent séparer la contribution de chaque phase du procédé : fonctionnement, nettoyage et entretien.
- Mettre au point des dispositifs permettant de mesurer les propriétés mécaniques en milieu humide.

ANNEXES

Annexe I : Procédé de réactivation et de platinage des électrodes

1 – Réactivation des électrodes

En général une simple immersion même prolongée dans l'eau distillée ou déminéralisée n'est pas suffisante pour assurer une réhydratation complète et il faut alors avoir recours à une activation qui peut s'obtenir par électrolyse d'une solution d'acide sulfurique à 5 % environ.

La cellule étant connectée entre la prise (J_2) et la douille (D_2) « électrodes », placer le commutateur (S_2) sur la position « $I > 0$ », ce qui a pour effet de faire circuler entre les électrodes un courant de 10 mA produit par le générateur de courant constant incorporé à l'appareil.

Pour des électrodes de 5×5 mm² de surface, on inversera, après cinq minutes, le sens de passage du courant en plaçant le commutateur (S_2) sur la position « $I < 0$ ». On poursuit alors l'électrolyse pendant le même temps que pour l'autre polarité. Pour des électrodes de surface différente, le temps de passage du courant, dans chaque polarité, sera calculé comme il est indiqué ci-après.

Après cette activation les électrodes seront abondamment rincées, et on procèdera au contrôle de la constante au moyen d'une solution de KCl à 0,1 M.

Dans le cas où la valeur de la constante diffère de plus de 10 % de celle indiquée sur la cellule, il faut procéder à son replatinage selon la méthode décrite ci-dessous.

2 – Platinage ou replatinage

- Si l'on a affaire à des cellules neuves non encore platinées, dégraisser à l'éther les plaques de platine et rincer ensuite soigneusement à l'eau distillée.
- S'il s'agit de replatiner des cellules usagées il faut, préalablement, éliminer toutes traces de premier platinage. La façon la plus rapide d'arriver à un résultat satisfaisant est de procéder à une électrolyse dans l'eau régale, à chaud (60 à 70 °C).
- Effectuer alors les traitements électrolytiques ci-après au moyen de la source de courant constant de 10 mA de l'appareil en plaçant le commutateur (S_2) successivement sur les positions « $I > 0$ » et « $I < 0$ ».

2 – 1 – Traitement préparatoire

Effectuer l'opération dans une solution d'acide sulfurique à 5 %, pendant une durée de 3

minutes sur chacune des positions « électrolyse ».

2 – 2 – Platinage proprement dit

Effectuer l'électrolyse dans une solution à 1 % de chlorure de platine (IV) : acide chloroplatinique H_2PtCl_6 , 6 H_2O additionnée de 0,025 % d'acétate neutre de plomb II Pb $(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 3 H_2O , pendant une durée de cinq minutes sur chacune des positions « électrolyse ».

2 – 3 – Activation

Effectuer de nouveau une électrolyse dans une solution d'acide sulfurique à 5 % pendant une durée de 7 minutes sur chacune des positions « électrolyse ».

Remarques

- 1) Les produits utilisés doivent être de qualité « pour analyse ».
- 2) Au cours de chaque opération, on doit inverser le sens de passage du courant de façon à traiter les deux plaques de façon identique.
- 3) Entre chacun des trois traitements ci-dessus, rincer abondamment à l'eau déminéralisée ou distillée.
- 4) Les temps donnés ci-dessus sont valables pour des électrodes dont les plaques ont une surface de $5 \times 5 \text{ mm} = 25 \text{ mm}^2$. Pour des électrodes de surface différentes, ces temps seront à modifier dans le rapport des surfaces. En effet, l'électrolyse se faisant sous un courant constant de 10 mA, la densité de courant varie en sens inverse de la surface. Ainsi, pour les électrodes de surface plus grande, de $8 \times 8 \text{ mm} = 64 \text{ mm}^2$, par exemple, la densité de courant sera de : $10 / 64 = 0,156 \text{ mA mm}^{-2}$ alors qu'elle est de $10 / 25 = 0,40 \text{ mA mm}^{-2}$ pour une surface de 25 mm^2 ; il faut donc poursuivre chaque électrolyse pendant un temps supérieur : $T = t * 64 / 25$, t étant la durée de l'électrolyse pour des plaques de 25 mm^2 .
- 5) Après les opérations de platinage et d'activation, laisser tremper les plaques de la cellule pendant quelques heures dans l'eau distillée ou déminéralisée avant de déterminer sa constante.

Spécialités : Chimie et électrochimie des polymères fonctionnels ; sciences des matériaux ; Génie des procédés

Auteur : Rim GHALLOUSI-ALLOUI

Résumé

Contribution à l'étude du vieillissement de membranes échangeuses d'ions utilisées dans un procédé d'électrodialyse pour l'industrie agroalimentaire.

Une étude comparative des caractéristiques statiques, dynamiques et structurale a été menée sur 8 membranes échangeuses d'ions (MEIs), 4 neuves (MEIN) et les mêmes usagées (MEIU) après 2 ans de fonctionnement en ED dans l'industrie agroalimentaire. L'objectif essentiel était de mieux connaître les mécanismes de vieillissement in situ.

Nous avons donc mesuré pour chacune de ces MEIs la capacité d'échange, la teneur en eau, la perméabilité ionique, la conductivité électrique, le nombre de transport, l'angle de contact, le courant limite, le module d'Young et la résistance à la traction. Aussi, nous avons effectué des analyses d'IRTF, de MEB et d'EDX.

Cette étude nous a permis de conclure que (i) la MEC2 est restée presque stable après les 2 ans d'ED, alors que la MEA1 s'est très fortement dégradée. D'une manière générale, les MEAs sont plus sensibles au vieillissement que les MECs, (ii) les sites fonctionnels sulfoniques s'éliminent de la MEC. Nous ne pouvons pas affirmer ce mécanisme dans le cas des MEAs, mais nous soupçonnons un phénomène d'empoisonnement des sites fonctionnels, (iii) les MEAs se colmatent en surfaces avec des ampleurs différentes entre la MEA1 et la MEA2.

Abstract

Contribution to the study of aging of ion exchange membranes used in the electrodialysis process for the food industry.

A comparative study of static characteristics, dynamic and structural was conducted on 8 ion-exchange membranes (MEIS), 4 new (IEMN) and the same used (IEMU) after two years of ED operation in the food industry. The main objective was to better understand the mechanisms of in situ ageing.

We therefore measured for each IEMs exchange capacity, water content, ionic permeability, electrical conductivity, transport number, contact angle, current limit, Young's modulus and tensile strength. Therefore, we performed analysis of FTIR, SEM and EDX.

This study concluded that (i) CEM2 remained almost stable after 2 years of ED, while AEM1 has sharply deteriorated. In general, the AEMs are more susceptible to ageing than CEMs, (ii) the sulfonic functional sites are eliminated from the CEMs. We cannot confirm this mechanism in the case of AEMs, but we suspect a poisoning phenomenon of functional sites, (iii) the AEMs fouled in surfaces with different degrees between AEM1 and AEM2.

Mots clefs : Caractérisation physicochimique et structurale ; Membrane échangeuse d'ions ; Vieillessement ; Colmatage ; Empoisonnement ; Elimination des sites.

Key words: Physicochemical and structural characterization, Ion exchange membranes, Ageing, Fouling, Poisoning, Elimination of sites.

Laboratoires: ICMPE. CNRS UMR 7182- groupe de recherche Matériaux Poreux et Membranes-SPC. 2-8 Rue Henri DUNANT 94320 Thiais. France.
LCAE. Département de Chimie - Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire 2092 Tunis El Manar. Tunisie.

Directeurs de thèse: Professeur Lasâad DAMMAK
Professeur Nizar BELLAKHAL